Mihai Străjescu
Maria Cosma

compendiu de

chimie anorganică

pentru elevi și absolvenți de licee

editura dacia

3 IV 1976

Scanned with OKEN Scanner

Mihai Străjescu
Maria Cosma

compendiu de chimie anorganică

pentru elevi și absolvenți de licee

Editura Dacia
Cluj-Napoca, 1975

Scanned with OKEN Scanner

Cuvînt înainte

Compendiul de Chimie anorganică pentru elevi şi absolvenţi de licee este o carte care, prin conţinut şi formă, încearcă să alinieze cunoştinţele generale de chimie ale omului modern, cu nivelul de dezvoltare la care a ajuns chimia, una din ştiinţele fundamentale ale naturii, în acest ultim pătrar al secolului XX. Ea se adresează elevilor, în diverse trepte de pregătire, întregindu-le cunoştinţele dobîndite din manuale şi apropiindu-le de chimia predată în facultăţi sau în alte forme de specializare postliceală. Cum era şi firesc, un accent deosebit s-a pus pe problemele fundamentale ale chimiei moderne, structura materiei şi legătura chimică şi pe implicaţiile şi aplicaţiile pe care le are în viaţa materială şi îndeosebi în industrie. Imbinînd teoria cu utilitatea, cartea caută să răspundă cît mai bine cerinţelor impuse de ritmul rapid al progresului tehnic realizat de economia patriei noastre, sub conducerea genială a Partidului Comunist Român. Cu aceste intenţii şi avînd convingerea că în următorii ani, atari cunoştinţe nu vor părea că depăşesc potenţialul intelectual al elevilor, autorii şi-au permis să abordeze unele probleme cu un grad mai mare de dificultate, străduindu-se însă să uşureze calea spre dificil, printr-o cît mai mare accesibilitate.

Autorii doresc să aducă mulţumirile lor sincere conducerii Editurii Dacia din Cluj-Napoca, pentru posibilităţile oferite şi sprijinul acordat în apariţia acestei cărţi. Asociem la acestea, colectivele tehnoredacţiei editurii şi Intreprinderii poligrafice Cluj precum şi pe ceilalţi membrii şi colaboratori ai editurii (Elena Chiorean şi Szekely Editha) pentru efortul depus în reuşita apariţiei. Afectăm toată stima şi preţuirea

Scanned with OKEN Scanner

noastră, tovarășei Felicia Teodor, șefa secției de științe a editurii și redactorului cărții, Monica Cremene, pentru contribuția adusă la realizarea cărții.

Autorii ar rămîne foarte îndatorați tuturor acelora care și-ar exprima opiniile în legătură cu cartea de față.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

Introducere

EXISTENȚA OBIECTIVĂ, LUMEA *este materie în mișcare* într-o infinită varietate de forme și transformări.

MATERIA este o *realitate obiectivă* ale cărei proprietăți fundamentale sînt mișcarea și transformarea, în spațiu și timp.

FORMELE DE EXISTENȚĂ ALE MATERIEI sînt *substanța* și *cîmpul*, strîns interconectate și interconvertibile. Ambele forme *au masă și energie* dar cu o preponderență diferită.

SUBSTANȚA este caracterizată prin particule cu masă de repaus, în diferite trepte de organizare și mai puțin prin energie, iar **CÎMPUL,** invers.

DISCONTINUITATEA MATERIEI derivă din faptul că ea este alcătuită din **MICROPARTICULE** și **MICROCÎMPURI.**

DIVERSITATEA MATERIEI provine din ansamblul combinațiilor posibile a cîtorva zeci de microparticule și microcîmpuri calitativ diferite.

FIZICA CLASICĂ descrie legile și proprietățile corpurilor macroscopice, cu masă și dimensiuni obișnuite. **MECANICA (TEORIA) CUANTICĂ** se deosebește calitativ de fizica clasică și este proprie microparticulelor cu masă și dimensiuni infinitezimale (cca. 10^{-22} g și 10^{-8} cm).

DUALISMUL CORPUSCUL-UNDĂ este caracteristica dominantă a microcosmosului. Orice particulă în mișcare are proprietăți de undă; cîmpul electromagnetic este constituit din particule cunoscute ca fotoni sau cuante. Expresia matematică a acestui dualism provine din ipoteza lui Louis de Broglie potrivit căreia, *oricărei particule de masă m, care se mișcă cu viteza v, îi corespunde un cîmp cu o lungime de undă* λ, dată de raportul dintre constanta lui Planck, $h = 6{,}63 \cdot 10^{-27}$ erg · secunde și produsul mv, și viceversa.

Această expresie este: $\lambda = h/mv$.

Scanned with OKEN Scanner

Dualismul corpuscul-undă nu poate fi observat decît în cazul microparticulelor şi microcîmpurilor, la care dimensiunile particulelor şi lungimile de undă sînt comparabile ca mărime. Corpurilor macroscopice le sînt asociate lungimi de undă prea mici ca să poată fi măsurate. Datorită naturii ondulatorii, microparticulele nu au o rază strict geometrică ci, mai degrabă, o rază de acţiune a forţelor.

Cîmpul electromagnetic este compus din fotoni, care sînt purtători ai unei porţiuni individuale de energie (cuantă). Prin urmare, energia unui cîmp electromagnetic provine din însumarea cuantelor de energie ale fluxului de fotoni.

CUANTA DE ENERGIE (energia unui foton) $\varepsilon = h\nu$ este proporţională cu frecvenţa sa de oscilaţie, $\nu = c/\lambda$ (c = viteza luminii). Din aceste motive, transferarea, absorbţia şi emisia energiei se face discret, în cuante.

FORMELE DE MIŞCARE CHIMICĂ au la bază legile teoriei cuantice care explică şi **STRUCTURA CHIMICĂ.**

CHIMIA este o ştiinţă a naturii care studiază substanţele şi transformările lor reciproce, ca rezultat al redistribuirii legăturilor chimice ale atomilor şi reconstruirii straturilor lor electronice.

CHIMIA este o ştiinţă experimentală, fundamentală, a naturii, care studiază starea naturală, obţinerea, compoziţia, structura, proprietăţile, transformările şi legile care le domină şi utilizările practice ale substanţelor.

CHIMIA ANORGANICĂ are ca obiect de studiu elementele şi cele aproximativ 500 000 de combinaţii ale acestora, cu excepţia compuşilor carbonului.

Scanned with OKEN Scanner

Concepția atomistă

1. IPOTEZA EXISTENȚEI ATOMILOR

DISCONTINUITATEA MATERIEI ȘI STRUCTURA EI CORPUSCULARĂ a fost presupusă, într-o formă rudimentară, de către filosofii greci antici Anaxagora și Empedocle (sec. V. î.e.n.). Această concepție filosofică a fost dezvoltată de către Leucip și Democrit (sec. V î.e.n.), Diogene și Epicur (sec. IV î.e.n.) și de către Carrus (sec. I î.e.n.). Mult timp, apoi, această teorie a fost dată uitării.

Concepția atomistă a fost reluată abia în sec. XVII, de către Pierre Gassendi, Boyle, Newton și Lomonosov. Lomonosov a pus bazele teoriei atomo-moleculare utilizînd pentru atomi și molecule denumirile de „elemente" și respectiv „corpusculi". Mișcarea continuă a acestora determină schimbările substanțelor.

Descoperirea, în sec. XVIII, a legilor experimentale, cantitative, ale combinării chimice și ale gazelor, a impus, ca unică explicație posibilă, existența atomilor și moleculelor.

2. CERTITUDINEA EXISTENȚEI ATOMILOR

EXISTENȚA REALĂ A ATOMILOR ȘI MOLECULELOR a fost certificată de către **DOVEZILE EXPERIMENTALE,** directe sau indirecte, furnizate de: ● fenomenele fizicii nucleare, ● imaginile fotografice și de difracție a razelor X ale atomilor și ● fenomenele fizice și chimice care se datoresc mișcării atomilor și moleculelor. Cîteva dintre nenumăratele dovezi experimentale sînt: ● numărarea atomilor de heliu formați prin dezintegrarea substanțelor radioactive, ● difracția sau interferența razelor X prin cristale, ● fotografierea atomilor cu microscopul ionic de cîmp, ● difuziunea moleculară, ● culoarea albastră a cerului, ● mișcarea browniană și ● clivajul.

Scanned with OKEN Scanner

3. TEORIA ATOMICĂ

A fost fondată de Dalton în 1808, ca unica explicaţie posibilă a legilor proporţiilor definite şi proporţiilor multiple. Principiile ei de bază sînt:

- Atomii sînt cele mai mici particule care alcătuiesc corpurile simple.
- Masa, dimensiunea şi comportarea chimică a atomilor unui element sînt identice.
- Greutatea atomică relativă a unui element se calculează în raport cu greutatea atomică a hidrogenului luată egală cu unitatea.

În această formă, teoria atomică nu poate să explice legea volumelor constante.

4. TEORIA ATOMO-MOLECULARĂ

Explică şi legea volumelor constante datorită ipotezelor lui Avogadro: • substanţele sînt alcătuite din atomi sau **MOLECULE**; • moleculele elementelor gazoase sînt biatomice; • volume egale de gaze în starea perfectă conţin acelaşi număr de molecule, indiferent de natura gazului, în condiţii identice de presiune şi temperatură.

Teoria atomo-moleculară cuprinde totalitatea cunoştinţelor referitoare la structura materiei, legile combinării chimice, nomenclatura şi mărimile fundamentale ale atomilor şi moleculelor. Ea permite explicarea totală a legilor reacţiilor chimice găsind totodată în acestea argumente de necontestat în sprijinul ei.

Teoria precizează următoarele:

- *Molecula* este particula limită care mai păstrează compoziţia chimică, structura şi proprietăţile substanţei respective.
- *Atomul* este particula limită a unui element, indestructibilă prin mijloace chimice obişnuite.
- *Mişcarea permanentă a atomilor şi moleculelor* este cauza fenomenelor chimice (desfacerea moleculelor şi recombinarea atomilor) precum şi a celor fizice.
- *Reacţiile chimice şi formarea combinaţiilor chimice* sînt guvernate de legile cantitative ale combinării chimice.

Scanned with OKEN Scanner

Legile combinării chimice

1. LEGEA CONSERVĂRII MASEI (ȘI ENERGIEI)

A fost descoperită de Lomonosov în 1748 și 1758 (conservarea energiei) și de Lavoisier în 1775. A fost verificată de Landolt în 1908 și Eötvös în 1909, pe mase de 1 kg, utilizînd balanțe ultrasensibile, cu o eroare de 10^{-6} — 10^{-7} %.

Suma maselor reactanților și produșilor de reacție și suma energiilor interconvertibile dintr-o reacție chimică, într-un sistem închis, este constantă.

$$\sum m_i = \text{const.} \qquad \sum E_i = \text{const.}$$

Un sistem închis nu face schimb de masă (energie) cu exteriorul. Astfel exprimată, legea nu are o valabilitate absolută deoarece masa, m_v, variază față de masa de repaus, m_0, în funcție de viteza v și de cea a luminii în vid, c, conform relației lui Einstein, $m_v = m_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$. Masa, m (grame) și energia, E (ergi) sînt proprietăți ale materiei care, conform teoriei relativității restrînse, sînt legate prin relația $E = mc^2$.

În conformitate cu această relație, degajarea căldurii, în unele reacții chimice, este implicit însoțită de o pierdere de masă, $\Delta E = \Delta mc^2$. Pierderii de masă de 1 g îi corespunde o pierdere de energie uriașă, de ordinul a (1g). $(3 \cdot 10^{10}\ \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}) = 9 \cdot 10^{20}$ erg. În reacțiile chimice energice se degajă doar cca. 10^5 cal/mol, ceea ce corespunde unei pierderi infime de masă (cca. $3 \cdot 10^{-9}$ g), imposibil de decelat. Din aceste motive, expresia legii conservării masei în forma

Scanned with OKEN Scanner

enunţată, este valabilă la reacţiile chimice obişnuite. În reacţiile nucleare cum este cea a bombardării nucleelor de litiu cu protoni, ${}^{7}_{3}Li + {}^{1}_{1}H \rightarrow 2{}^{4}_{2}He + 17{,}3MeV$, are loc o micşorare importantă a masei totale: 7,01600 g + 1,007897 g − 2 · 4,00260 g = 0,018697g. (1 Mega electron-Volt (MeV) = 10^6 eV; 1 eV = 23060 cal/mol).

Legea conservării masei şi energiei, universal valabilă, este:

Suma maselor şi energiilor reactanţilor şi produşilor de reacţie, într-un sistem închis, este constantă, sau suma maselor reactanţilor este egală cu a produşilor de reacţie plus deficitul de masă dat de relaţia lui Einstein.

$$\sum m_i + \sum \frac{E_i}{c^2} = \text{const.} \quad \text{sau} \quad \sum m_{\text{react.}} = \sum m_{\text{prod.}} + \Delta m$$

2. LEGEA PROPORŢIILOR DEFINITE

Denumită şi legea proporţiilor constante, bine definite, proporţiilor chimice sau constanţei compoziţiei, a fost stabilită de Proust, în 1799.

Combinaţiile chimice se formează din cel puţin două elemente, într-un raport de combinare (ponderal, de masă) constant, indiferent de metodă şi de proporţia reactanţilor.

Legea se aplică la majoritatea compuşilor chimici „proustidici" (cu compoziţie constantă). Compuşii „bertolidici" („daltonici"), (aliaje etc.) au compoziţii variabile. Din această lege derivă noţiunea de echivalent chimic.

Scanned with OKEN Scanner

3. ECHIVALENTUL CHIMIC

Echivalentul chimic (greutatea echivalentă) este cantitatea dintr-un element sau compus chimic care se poate combina cu, sau poate înlocui într-o combinaţie, 1 parte în greutate de hidrogen sau 8 părţi de oxigen.

Echivalentul gram (valul) este echivalentul chimic exprimat în grame (1 milival = 10^{-3} val). **Valenţa** (*n*) **a unui element** este numărul atomilor de hidrogen cu care elementul respectiv se poate combina direct sau indirect sau pe care îi poate substitui.

Echivalentul chimic al unui element, E, al unui acid, E_{acid}, al unei baze, $E_{bază}$, precum şi al unei sări, E_{sare}, este,

$$E = \frac{A}{n} \qquad E_{acid} = \frac{M}{n_{H^+}} \qquad E_{bază} = \frac{M}{n_{OH^-}} \qquad E_{sare} = \frac{M}{n \cdot n_{Me}}$$

în care, A = masa atomică a elementului, M = masa moleculară a acidului, bazei sau sării, n = valenţa elementului (metalului în cazul sării), n_{H^+} şi n_{OH^-} = numărul de atomi de hidrogen, respectiv hidroxil, ionizabili şi n_{Me} = numărul atomilor de metal din molecula sării.

Echivalentul chimic al unei substanţe **în reacţiile de oxido-reducere** reprezintă cantitatea de substanţă care reacţionează cu un electron-gram. El este dat de raportul dintre masa moleculară a substanţei şi diferenţa dintre stările de oxidare ale elementului din substanţa respectivă care îşi schimbă această stare în reacţie.

4. LEGEA NUMERELOR PROPORŢIONALE

Această lege intitulată şi a proporţiilor echivalente sau echivalenţilor, derivă din legea proporţiilor definite şi a fost stabilită de Richter şi Wenzel, în 1791.

Scanned with OKEN Scanner

Masele elementelor care se combină sau se substituie, sînt proporţionale cu echivalenţii lor chimici (*aceştia constituind numerele proporţionale*). Echivalenţii chimici ai elementelor se raportează între ei, ca numere întregi şi mici (*rapoartele numindu-se* rapoarte de echivalenţă).

5. LEGEA PROPORŢIILOR MULTIPLE

A fost descoperită de Dalton, în 1803.

Rapoartele dintre diferitele cantităţi ale unui element care se combină cu aceeaşi cantitate dintr-un alt element, pentru a forma mai mulţi compuşi chimici, sînt numere întregi şi mici.

Această lege precum şi cea a proporţiilor definite stabilesc, pe baze experimentale, că raportul de combinare a două elemente nu variază continuu ci în salturi. Altfel spus, în combinaţii participă numai atomi întregi şi nu fracţiuni de atomi.

Din legea proporţiilor multiple, reies următoarele:

- Elementele, în diverse combinaţii, pot avea mai mulţi echivalenţi.
- Reacţiile chimice au loc pe bază de echivalenţi.
- Masa atomică este egală cu unul dintre echivalenţi sau cu un multiplu al acestuia.

6. LEGEA VOLUMELOR CONSTANTE

Denumită şi legea proporţiilor definite în volume, este varianta legii ponderale, în cazul gazelor, la care măsurarea volumelor este mai simplă decît cîntărirea.

Scanned with OKEN Scanner

Volumele a două substanţe simple, gazoase, care se combină, se raportează între ele şi faţă de volumul substanţei compuse, gazoase, rezultate din reacţie, ca numere întregi şi mici, dacă sînt măsurate în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură.

Volumul substanţei gazoase rezultate, faţă de suma volumelor substanţelor gazoase reactante, este:

- mai mic, dacă volumele reactanţilor nu sînt egale, ca în reacţia

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$
$$3 \text{ vol.} \quad 1 \text{ vol.} \quad 2 \text{ vol.}$$

- egal, dacă volumele reactanţilor sînt egale, ca în reacţia

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$
$$1 \text{ vol.} \quad 1 \text{ vol.} \quad 2 \text{ vol.}$$

Legea este valabilă pentru gaze în starea ideală adică la o presiune joasă şi la o temperatură superioară temperaturii de lichefiere. Indiferent de natura gazului, în starea ideală şi în condiţii identice de presiune şi temperatură, pe baza legii volumelor constante, volume egale de gaze trebuie să conţină acelaşi număr de particule. Dacă particulele sînt atomi, aşa cum prevede teoria atomică a lui Dalton, se constată un dezacord cu experienţa, după cum reiese din exemplele de mai jos:

Conform teoriei atomice:			*Conform experienţei:*		
Cl	+ H	= HCl	Cl_2	+ H_2	= 2HCl
1 vol.	1 vol.	1 vol.	1 vol.	1 vol.	2 vol.
N	+ 3H	= NH_3	N_2	+ $3H_2$	= $2NH_3$
1 vol.	1 vol.	1 vol.	1 vol.	3 vol.	2 vol.

Acordul între teoria atomică a lui Dalton şi experienţă a fost realizat de către teoria lui Avogadro.

Scanned with OKEN Scanner

7. LEGEA LUI AVOGADRO

A derivat din ipotezele lui Avogadro şi a fost enunţată de Avogadro (1811) şi de Ampère (1814); fiind contestată de Berzelius, valoroasa lege s-a impus pentru totdeauna datorită lui Cannizzaro (1860).

> Volume egale de gaze, în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură, conţin acelaşi număr de molecule.

Legea permite determinarea maselor moleculare şi a altor mărimi importante. Cu ajutorul ei a putut fi explicată legea volumelor constante.

CONCLUZII:

1) Formarea combinaţiilor chimice are loc în conformitate cu legile combinării chimice.
2) Legile combinării chimice stabilesc conservarea masei elementelor în reacţiile chimice, indivizibilitatea atomilor şi proporţiile corespunzătoare unor numere întregi şi mici în care aceştia se combină.
3) Echivalentul chimic este o noţiune fundamentală a chimiei, esenţială pentru înţelegerea combinării chimice şi pentru calcule chimice.
4) Legea lui Avogadro este de o importanţă covîrşitoare pentru determinarea multor mărimi fundamentale din fizică şi chimie.
5) Existenţa atomilor şi moleculelor este confirmată de legile combinării chimice.

PROBLEME:

1) Un balon de sticlă cu soluţie de acid sulfuric şi granule de zinc aşezate printr-un sistem oarecare astfel încît să nu vină în contact, se echilibrează pe un platan al unei balanţe cu greutăţi puse pe celălalt platan. Dacă, apoi, zincul şi acidul sulfuric sînt puse în contact, să se explice în ce parte se va înclina balanţa şi din care motive, în următoarele condiţii:
   a) balonul este perfect închis;
   b) balonul este deschis.
2) Energia asociată unei mase este dată de relaţia lui Einstein $E = mc^2$ în care E se măsoară în joule (J), m în kilograme (kg) iar $c = 2{,}9979 \cdot 10^8 \text{m.s}^{-1}$. Dacă în cazul fisiunii a 1 kg de uraniu 235 se eliberează o energie de $0{,}823 \cdot 10^{14}$ J şi al exploziei a 1 kg de nitroglicerină, $8 \cdot 10^6$ J, să se calculeze deficitul de masă care

Scanned with OKEN Scanner

însoţeşte ambele reacţii şi să se arate în care caz este aplicabilă legea conservării masei şi energiei, în forma simplă.

3) Se pot obţine o sută de grame de apă din 10 g de hidrogen şi cantitatea corespunzătoare de oxigen? Dacă 1 g de hidrogen se combină cu 8 g de oxigen pentru a da 9 g de apă, în ce mod se pot obţine cele 100 g de apă?

4) În H_2O, valenţa oxigenului este 2. Dacă greutatea atomică a clorului este 35,453, să se calculeze echivalenţii chimici ai clorului în oxizii săi: Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6 şi Cl_2O_7.

5) Masele moleculare ale H_2SO_4, $Ca(OH)_2$ şi $Al_2(SO_4)_3$ sînt 98, 74 şi respectiv 342. Să se calculeze echivalenţii chimici ai acestor substanţe şi să se arate care sînt echivalenţii-gram corespunzători. În ce proporţie va substitui calciul, hidrogenul din H_2SO_4 în cazul unei reacţii dintre acesta şi $Ca(OH)_2$ din care rezultă sulfat de calciu?

6) Pentru a se forma 22g N_2O (protoxid de azot) sînt necesare 14 g de azot şi 8 g de oxigen. Să se demonstreze legea proporţiilor multiple pentru oxizii azotului: N_2O, $N_2O_2(NO)$, N_2O_3, $N_2O_4(NO_2)$ şi N_2O_5.

Răspunsuri

1) Are loc reacţia $H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2$

a) Balanţa nu se dezechilibrează deoarece balonul fiind închis, hidrogenul nu se degajă în atmosferă. Conform legii conservării masei, masa reactanţilor este egală cu a produşilor de reacţie.

b) Balanţa se dezechilibrează datorită degajării hidrogenului din balon.

2) Din $m = \frac{E}{c^2}$ rezultă deficitul de masă:

$$\Delta m_1 = \frac{0{,}832 \cdot 10^{14}}{(2{,}998 \cdot 10^8)^2} = 0{,}915 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \quad \Delta m_2 = \frac{8 \cdot 10^6}{(2{,}998 \cdot 10^8)^2} = 0{,}89 \cdot 10^{-10} \text{ kg}$$

0,000915 kg este o cantitate substanţială pe lîngă $0{,}89 \cdot 10^{-10}$ care nu poate fi decelată. Deci, forma simplă a legii conservării maselor este aplicabilă doar în cazul exploziei nitroglicerinei.

3) Potrivit legii proporţiilor definite hidrogenul şi oxigenul se combină întotdeauna în raportul ponderal 1 : 8. Este evident că 10 g de hidrogen se vor combina cu 80 g oxigen pentru a da 90 g de apă şi că 100 g de apă se vor obţine din $\frac{100 \cdot 10}{90}$ g de hidrogen şi $\frac{100 \cdot 80}{90}$ g de oxigen.

4) $E = \frac{A}{n} = \frac{35{,}453}{n}$; $E_1 = \frac{35{,}453}{1}$; $E_2 = \frac{35{,}453}{4}$;

$E_3 = \frac{35{,}453 \cdot 2}{6}$; $E_4 = \frac{35{,}453 \cdot 2}{7}$

5) $E_{H_2SO_4} = \frac{98}{2}$; $E_{Ca(OH)_2} = \frac{74}{2}$; $E_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{342}{3 \cdot 2}$. Exprimaţi în grame, adică $\frac{98}{2}$ g etc., sînt echivalenţi-gram. Conform legii numerelor proporţionale cei doi echivalenţi de hidrogen din H_2SO_4 vor fi înlocuiţi de doi echivalenţi de calciu $\left(E_{Ca} = \frac{A_{Ca}}{2}\right)$ şi sulfatul va avea formula $CaSO_4$.

6) În toţi oxizii, cantitatea de azot este identică. Cantităţile corespunzătoare de oxigen stau în raportul 8 : 16 : 24 : 32 : 40 adică 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Scanned with OKEN Scanner

Legile gazelor

1. GAZUL PERFECT ȘI GAZUL REAL

Gazul perfect sau **ideal** are caracteristici și legi proprii:

- Este compus din **particule punctiforme** (molecule cu volum nul) care **se ciocnesc elastic** între ele și cu pereții incintei.
- Este **omogen și deci izotrop** deoarece particulele sale sînt animate de **mișcări de translație** în direcții și cu viteze diferite, într-o **dezordine ideală**.
- Este suficient de **dens** și de **rarefiat** pentru ca într-un volum să existe un număr destul de mare de molecule fără ca să interacționeze între ele și astfel să afecteze comportarea de gaz ideal prin natura lor chimică.

Presiunea, **temperatura** și **volumul** sînt cei trei **parametri de stare** care caracterizează o masă de gaz în echilibru. Relația care există între ei este numită **ecuația termică de stare a gazelor perfecte.** Doi parametri de stare pot varia independent și determină univoc valorile celui de-al treilea.

Legile gazelor perfecte sînt relații între doi parametri de stare atunci cînd al treilea este menținut constant. Au fost deduse empiric, din experiențe, prin calcul, pe baza teoriei cinetico-moleculare a gazelor care are la bază realitatea existenței atomilor și moleculelor și conceptele stării ideale a gazelor. Pot fi definite următoarele stări:

- **izoterme**: temperatura ($t°$, T) = const.; presiunea (p) și volumul (V) = variabile;
- **izocore**: V = const.; p și $t°$ = variabile;
- **izobare**: p = const.; V și $t°$ = variabile.

Legile gazelor perfecte sînt legi limită și sînt riguros exacte numai pentru gaze în starea ideală.

Scanned with OKEN Scanner

Gazul real prezintă abateri determinate de forțele de atracție intermoleculare și de volumul propriu al moleculelor. Starea de gaz perfect se aplică și gazelor reale la presiuni mici (< 1 atm) și la temperaturi mari.

2. LEGEA BOYLE-MARIOTTE

A fost stabilită de Boyle, în 1662 și Mariotte, în 1667.

Produsul dintre presiunea (p) și volumul unui gaz (V), la temperatură constantă, este constant pentru o masă dată (m) de gaz.

$$pV = \text{const.}$$

Legea poate fi exprimată și în alte moduri (densitatea $\rho = m/V$):

$$p_0V_0 = p_1V_1 = \ldots = pV = const.$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \qquad \frac{p_1}{p_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

Reprezentarea grafică a relației $pV = \text{const.}$, într-un sistem de axe carteziene se numește diagramă Clapeyron. Curbele (hiperbole echilaterale) se numesc izoterme. Ele sînt cu atît mai îndepărtate de originea axelor de coordonate, cu cît temperatura este mai mare. Reprezentarea grafică a funcției $p = \text{const.}\frac{1}{V}$ este o dreaptă care trece prin originea axelor de coordonate.

Hidrogenul se supune cel mai bine legii Boyle-Mariotte.

Scanned with OKEN Scanner

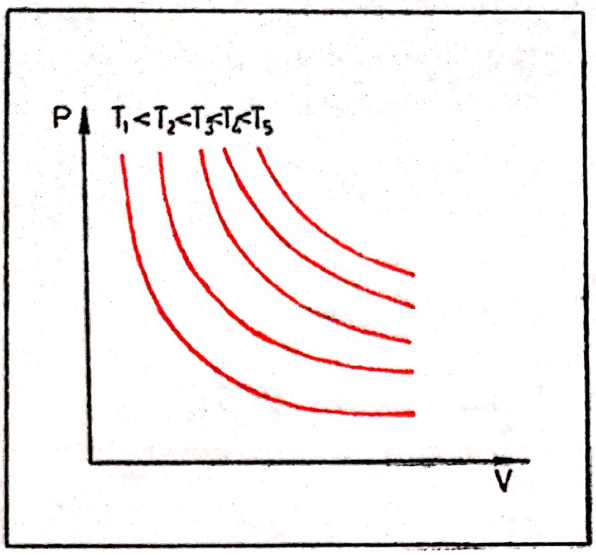


Fig. 1. — Diagramă Clapeyron

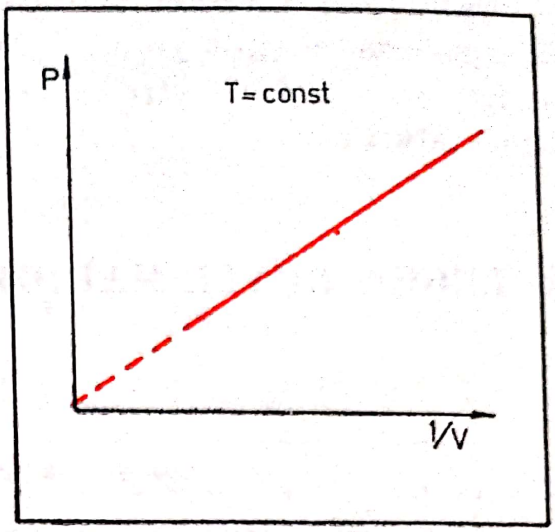


Fig. 2. — Reprezentarea grafică a legii p = const. · $1/V$

3. LEGEA GAY-LUSSAC

Este denumită şi legea dilatării izobare (Gay-Lussac, 1802).

Creşterea volumului unei mase din orice gaz în stare ideală (V) **la presiune constantă**, raportată la valoarea volumului (V_0) la 0 °C, este direct proporţională cu temperatura ($t°$).

$$(V - V_0)/V_0 = \alpha t°$$

α este **coeficientul de dilatare izobară** (la p = const.).

Exprimarea $V = V_0(1 + \alpha t°)$, evidenţiază variaţia liniară a volumului unui gaz în stare perfectă, la p = const., cu temperatura. Reprezentarea grafică a acestei relaţii, pentru diferite presiuni ale gazului, duce la o familie de drepte denumite **izobare**. Acestea taie

Scanned with OKEN Scanner

ordonata la valoarea V_0 iar prelungirile lor intersectează abscisa la o valoare a temperaturilor joase $t = -\frac{1}{\alpha} = -273{,}15\,°C$. Este evident că $\alpha = 1/273{,}15$.

Rezultă că la o creştere cu 1° a temperaturii, volumul unei mase de gaz în stare perfectă, la $p = \text{const.}$, creşte cu 1/273,15 din volumul la 0°C:

$$V = V_0 + V_0 t°/273{,}15$$

La −273,15°C, 0°C şi +273,15°C, volumele sînt 0, V_0 şi $2V_0$. Între volumele V_1 şi V_2 ale unei mase de gaz, la două temperaturi diferite, t_1 şi t_2, există relaţia:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \alpha t_1^\circ}{1 + \alpha t_2^\circ} = \frac{\frac{1}{\alpha} + t_1^\circ}{\frac{1}{\alpha} + t_2^\circ} = \frac{273{,}15 + t_1^\circ}{273{,}15 + t_2^\circ}$$

Folosind scara de temperaturi absolute (Kelvin) (temperatura absolută $T = t° + 273{,}15$), se obţin relaţiile:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2},$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \ldots = \frac{V}{T} = \text{const.} \quad \text{şi}$$

$$V = V_0 \alpha T$$

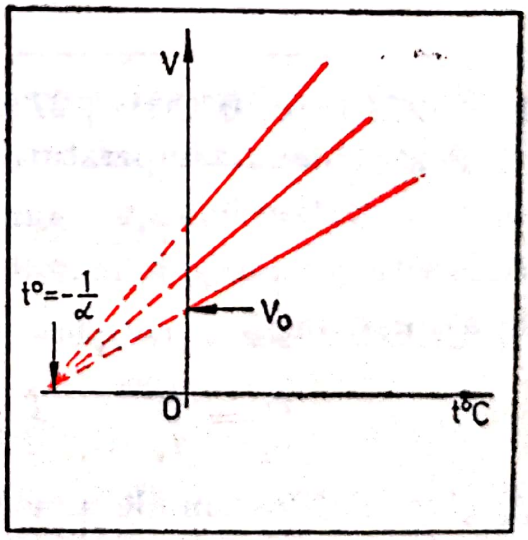


Fig. 3. — Reprezentarea grafică a legii $V = V_0(1 + \alpha t°)$

Scanned with OKEN Scanner

4. LEGEA CHARLES (Charles, 1787)

Creşterea presiunii unei mase de gaz (p) în starea ideală, la volum constant, raportată la valoarea presiunii (p_0) la 0°C, este direct proporţională cu temperatura ($t°$).

$$(p - p_0)/p_0 = \beta t°$$

β este coeficientul de creştere a temperaturii la V = const. Analog cu legea Gay—Lussac, reprezentarea grafică a relaţiei $p = p_0(1 + \beta t°)$, duce la o familie de drepte numite izocore. Acestea taie ordonata la valoarea p_0 iar prelungirile lor intersectează abscisa la o valoare a temperaturilor joase $t = -\frac{1}{\beta} = -273{,}15$°C. Rezultă că $\beta = 1/273{,}15$ şi are aceeaşi valoare cu α.

La o creştere a temperaturii cu 1°, presiunea unei mase de gaz, la volum constant, creşte cu 1/273,15 din presiunea la 0°C.

$$p = p_0 + p_0 t°/273{,}15 = p_0(273{,}15 + t°)/273{,}15$$

La −273,15°C, 0°C şi +273,15°C, presiunile sînt 0, p_0 şi $2p_0$.

Pentru două temperaturi diferite există relaţia:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_0(1 + \beta t_1°)}{p_0(1 + \beta t_2°)} = \frac{273{,}15 + t_1°}{273{,}15 + t_2°}.$$

Utilizînd scara temperaturilor absolute, rezultă expresiile:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \qquad \frac{p}{T} = \text{const.} \qquad p = p_0 \beta T$$

p_0 şi p sînt presiunile unei mase de gaz, la 273,15°K şi la T°K.

Termometrul cu gaz (hidrogen sau heliu) este foarte precis şi reprezintă o aplicaţie importantă a legii lui Charles.

Scanned with OKEN Scanner

5. SCĂRI DE TEMPERATURĂ

Scările de temperatură empirice au fost stabilite prin alegerea a două stări fizice ale unei substanţe, stări uşor de identificat şi reprodus, denumite **puncte fixe ale scării de temperatură**, care limitează un **interval fundamental de temperatură** şi care este divizat în **grade** prin alegerea unui **termometru** adecvat.

Scara Celsius (°C) sau **centigradă** are ca puncte fixe, punctul triplu al apei, la care apa, gheaţa şi vaporii sînt în echilibru, căruia i se atribuie valoarea 0°C şi punctul de fierbere al apei, la care apa şi vaporii sînt în echilibru, căruia i se atribuie valoarea 100°C, ambele echilibre fiind la presiunea normală (760 torr).

Scara Fahrenheit (°F) atribuie celor două puncte fixe valorile 32°F şi 212°F.

Scara absolută a temperaturilor termodinamice (scara Kelvin, °K), are ca punct fix temperatura de zero absolut (0°K). Această temperatură corespunde valorii de −273,15°C şi reprezintă întretăierea izobarelor şi izocorelor gazului, care ascultă de legile Gay-Lussac şi Charles, cu abscisa (axa temperaturilor).

Temperatura absolută este independentă de proprietăţile substanţei termometrice, conform principiului al doilea al termodinamicii şi se măsoară de la zero absolut.

Starea de zero absolut presupune încetarea agitaţiei termice a moleculelor şi deci o presiune nulă a gazului ideal, conform legii Gay-Lussac. Modificarea stării de agregare a gazului perfect, la temperaturi joase, face imposibilă verificarea legilor gazelor perfecte, în vecinătatea lui zero absolut. Practic şi teoretic, se demonstrează că temperatura de zero absolut nu poate fi atinsă.

Un grad Celsius este egal cu un grad Kelvin.

Între temperatura absolută (T) şi cea dintr-o scară centigradă (t) există relaţia: $T = t + 273{,}15$. Cea mai joasă temperatură care a fost realizată este de $1 \cdot 10^{-6}$ °K.

Scanned with OKEN Scanner

6. LEGILE AMESTECURILOR DE GAZE

Se referă la amestecuri fizice de gaze în starea ideală.

LEGEA LUI DALTON (a aditivității presiunilor parțiale).

> Presiunea totală a unui amestec de gaze în starea perfectă este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente.
>
> $$p = \sum p_i$$

Presiunea parțială, p_i, a unui gaz, este presiunea pe care ar exercita-o dacă ar ocupa singur volumul amestecului de gaze. Volumul parțial, V_i, este volumul gazului respectiv, la o presiune egală cu a amestecului gazos.

Din legile lui Boyle-Mariotte și Dalton derivă relația:

$$p_i = V_i p$$

LEGEA LUI AMAGAT (a aditivității volumelor parțiale).

> Volumul total al unui amestec de gaze în starea ideală este egal cu suma volumelor parțiale ale gazelor componente.
>
> $$V = \sum V_i$$

7. ECUAȚIA TERMICĂ DE STARE A GAZELOR PERFECTE

Această ecuație, denumită și legea gazelor perfecte, reprezintă o generalizare a celor trei legi limită ale gazelor perfecte, în cazul în care variază toți cei trei parametri de stare.

Scanned with OKEN Scanner

Deducerea ecuației se poate face în mai multe moduri.

În funcție de parametrii de stare ai punctului de intersecție (i) a izotermei cu izocora, care trec prin punctele reprezentative a două stări ale unui gaz, dintr-o diagramă Clapeyron, se poate scrie:

$$p_0V_0 = p_1V \text{ și } p_1/p = T_0/T.$$

Explicitînd pe p_1 din ambele ecuații, se ajunge imediat la relația:

$$\boxed{p_0V_0/T_0 = pV/T}$$

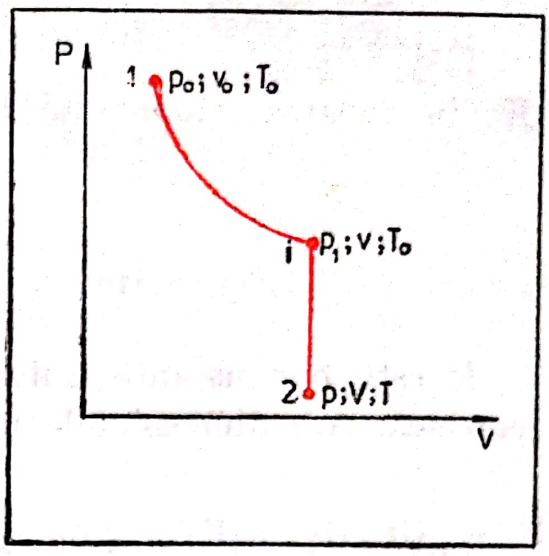


Fig. 4. — Corelarea stărilor unui gaz, printr-o izotermă și o izocoră

Din legile Boyle-Mariotte și Gay-Lussac reiese că $pV = p_0V_0(1 + \alpha t°)$. Înlocuind valorile $\alpha = 1/273{,}15$, $t° = T - 273{,}15$ și $273{,}15 = T_0$ și rearanjînd termenii se obține aceeași relație:

$$pV = p_0V_0\left[1 + \frac{1}{273{,}15}(T - 273{,}15)\right] = p_0V_0\frac{1}{273{,}15}T \qquad \boxed{\frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}}$$

Pentru o masă dată de gaz, produsul $p_0V_0\alpha = p_0V_0/T_0 = \text{const.}$ deoarece p_0V_0, α și T_0 sînt constante.

ECUAȚIA TERMICĂ DE STARE (LEGEA GAZELOR PERFECTE) PENTRU 1 MOL DE GAZ se deduce din ecuația generală de stare:

$$\frac{pV}{T} = \text{const.}$$

Ecuația referindu-se la 1 mol de gaz, constanta din membrul doi nu mai depinde de masă. Prin urmare, raportul $\frac{pV}{T}$ devine o constantă independentă de natura gazului, deoarece legea lui Avogadro arată că moleculele-gram de gaze ideale, în condiții identice de presiune și temperatură, ocupă volume egale.

Volumul molar (V_0) al unui gaz perfect, la $p_0 = 1$ atm și $T_0 = 273{,}15°K$ este de 22,415 l.

Scanned with OKEN Scanner

Raportul $\frac{p_0 V_0}{T_0}$ definește constanta gazelor și se notează cu R, în onoarea fizicianului Regnault:

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

R este o constantă universală, de mare importanță practică și teoretică. Are dimensiunile unei energii raportată la mol și grad.

$$[R] = \frac{[\text{presiune}]\,[\text{volum}]}{[\text{temperatură}]\,\text{mol}} = \frac{\frac{[\text{forță}]}{[\text{suprafață}]}\,[\text{suprafață}]\,[\text{lungime}]}{[\text{temperatură}]\,\text{mol}} = \frac{[\text{energie}]}{\text{grad} \cdot \text{mol}}$$

R are diferite valori (echivalente) numerice, în funcție de unitățile alese pentru presiune, volum sau energie:

$$R = \frac{1 \cdot 22{,}415}{273{,}15} = 0{,}082 \text{ atm.l.mol}^{-1}\text{.grd}^{-1};\quad p_0 = 1 \text{ atm};$$

$$V_0 = 22{,}415 \text{ l/mol};\quad T_0 = 273{,}15°\text{K}.$$

$$R = \frac{1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 22{,}415}{273{,}15} = 8{,}315 \cdot 10^3 \text{ J.kmol}^{-1}\text{.grd}^{-1};$$

$p_0 = 1{,}1013 \cdot 10^5$ N/m²; $V_0 = 22{,}415$ m³/kmol; $T_0 = 273{,}15°$K.

$$R = \frac{760 \cdot 22\,415}{273{,}15} = 62\,400 \text{ ml.mm.grd}^{-1}\text{.mol}^{-1};$$

$p_0 = 760$ torr; $V_0 = 22\,415$ ml/mol; $T_0 = 273{,}15°$K.

$$R = \frac{1{,}013 \cdot 10^6 \cdot 22\,415}{273{,}15} = 8{,}315 \cdot 10^7 \text{ erg.grd}^{-1}\text{.mol}^{-1};$$

$p_0 = 1{,}013 \cdot 10^6$ barye; $V_0 = 22\,415$ cm³/mol; $T_0 = 273{,}15°$K.

La același rezultat se ajunge prin transformarea: 1 atm = 76·13,596· · 980,6 = $1{,}0132 \cdot 10^6$ dyn/cm², unde 76 = cm col.Hg/1 cm² secțiune, 13,596 = densitatea mercurului în g/cm³ la 0 °C și 980,6 = accelerația gravitației, cm/s².

$$R = 0{,}082 \cdot 1\,000 \cdot 1{,}0132 \cdot 10^6 = 8{,}315 \cdot 10^7 \text{ erg.grd}^{-1}\text{.mol}^{-1}.$$

Scanned with OKEN Scanner

În chimie se lucrează mult cu caloria ; 1 calorie = $4{,}185 \cdot 10^7$ erg.

$$R = \frac{8{,}315 \cdot 10^7}{4{,}186 \cdot 10^7} = 1{,}987 \text{ cal.grd.}^{-1}\text{mol}^{-1} \approx 2 \text{ cal.grd.}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

Ecuația de stare pentru 1 mol de gaz perfect este, prin urmare,

$$\boxed{pV = RT}$$

ECUAȚIA DE STARE PENTRU O MASĂ OARECARE DE GAZ adică pentru n **MOLI DE GAZ** rezultă din faptul că unui mol de gaz îi revine volumul V/n, ceea ce duce la ecuația căutată :

$$p\frac{V}{n} = RT \quad \text{sau} \quad \boxed{pV = nRT}$$

Notînd : $n = \frac{m}{M}$ = numărul de moli de gaz, m = masa gazului, M = masa moleculară a gazului, $\rho = m/V$ = densitatea gazului, se obțin relațiile :

$$pV = \frac{m}{M}RT \qquad \boxed{M = \frac{mRT}{pV}} \qquad \rho = \frac{pM}{RT}.$$

Relația evidențiată servește la calcularea maselor moleculare . În același scop servește și relația

$$\boxed{\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2}}$$

în care ρ_1, ρ_2, M_1 și M_2 sînt densitățile, respectiv masele a două gaze perfecte, aflate în aceleași condiții de presiune și temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

8. DEDUCEREA LEGILOR PARTICULARE DIN ECUAȚIA DE STARE, $pV = nRT$.

- Dacă $n = 1$ mol, se obține $pV = RT$.
- Pentru n și T = const. rezultă legea Boyle-Mariotte, pV = const.
- Pentru două stări izobare ale gazului se pot scrie relațiile $pV_1 = nRT_1$ și $pV_2 = nRT_2$ care împărțite dau legea Gay-Lussac, $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$.
- În condițiile încălzirii izocore, la două stări oarecare ale gazului, corespund ecuațiile $p_1V = nRT_1$ și $p_2V = nRT_2$ care duc la legea lui Charles, $\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$.
- Numărul de moli din două volume egale de gaze, în condiții identice de presiune și temperatură este: $n_1 = \frac{pV}{RT}$ și $n_2 = \frac{pV}{RT}$. Rezultă că $n_1 = n_2$, adică legea lui Avogadro.
- Presiunea unui amestec de gaze fiind p și V iar presiunile parțiale și numărul de moli ale fiecărui gaz component, p_i și n_i, ecuațiile de stare pentru fiecare gaz component și pentru amestec sînt:

$$p_iV = n_iRT \ \ldots \ pV = nRT$$

$$n = \sum n_i \text{ și deci } (\sum p_i)V = (\sum n_i)RT = pV = nRT.$$

Rezultă: $\sum p_i = p$ adică legea lui Dalton și $\frac{RT}{V} = \frac{p}{n} = \frac{p_i}{n_i}$, de unde $p_i = \frac{n_i}{n}p$, în care n_i/n se numește fracția molară a componentului i din amestec.

- Notînd cu p și V presiunea și volumul amestecului gazos iar cu V_i și n_i volumele parțiale și numărul de moli al fiecărui gaz component, ecuațiile de stare sînt:

$$pV_i = n_iRT \ \ldots \ pV = nRT, \text{ în care } n = \sum n_i.$$

Rezultă: $p(\sum V_i) = (\sum n_i)RT = pV = nRT$ și deci $V = \sum V_i$, adică legea lui Amagat.

Scanned with OKEN Scanner

CONCLUZII:

1) Gazul ideal are caracteristici şi legi specifice. Gazele reale se aseamănă cu cele perfecte numai la presiuni mici şi temperaturi ridicate.

2) O masă de gaz perfect este caracterizată de trei parametri de stare: presiunea, volumul şi temperatura.

3) Relaţia dintre cei trei parametri de stare, pentru o masă de gaz la echilibru se numeşte ecuaţia termică de stare sau legea gazelor perfecte.

4) Pentru stări izoterme, izocore şi izobare există relaţii între doi parametri de stare, al treilea fiind constant, care constituie legile particulare ale gazelor perfecte: Gay-Lussac, Boyle-Mariotte şi Charles.

5) Există scări empirice de temperatură (Celsius, Fahrenheit etc.) şi o scară absolută.

6) Amestecurile de gaze perfecte au legi care arată că întreg amestecul se comportă ca un gaz perfect.

7) Din ecuaţia termică de stare a gazelor perfecte se deduce constanta universală a gazelor, R, una dintre cele mai importante constante.

8) Legea gazelor perfecte este generală, din ea putîndu-se deduce toate legile particulare ale gazelor perfecte.

PROBLEME:

1) Un amestec gazos cu un volum de 10 l se realizează din 6 l azot cu presiunea de 600 mm Hg, 5 l oxigen cu presiunea de 750 mm Hg şi 8 l bioxid de carbon cu presiunea de 800 mm Hg. Să se calculeze presiunile parţiale ale gazelor din amestec şi presiunea totală a amestecului.

2) Presiunile parţiale a trei gaze care alcătuiesc un amestec gazos sînt 1,6 atm, 2,0 atm şi 0,4 atm. Să se afle volumele parţiale ale acestor gaze.

3) Un gaz ocupă un volum de 1 000 cm^3 la 27°C. Care va fi volumul ocupat de gaz la 100°C, dacă presiunea lui rămîne constantă? Dar la 0°C?

4) Un recipient metalic conţine un gaz cu presiunea de 700 mm Hg la 20°C. Care va fi presiunea gazului la 0° şi la 200°?

5) Dacă masa moleculară a azotului este 14, care este volumul ocupat de 500 g azot la 150°C şi 760 mm Hg? Dar în condiţii normale? Ce presiune va avea gazul dacă, la 0°C, este comprimat la un volum de 1 l?

Scanned with OKEN Scanner

Răspunsuri:

1) a) Se aplică legea Boyle-Mariotte, $pV = p_1V_1$: $p_{N_2} = \frac{600 \cdot 6}{10} = 360$ mm Hg; $p_{O_2} = \frac{750 \cdot 5}{10} = 375$ mm Hg; $p_{CO_2} = \frac{800 \cdot 8}{10} = 640$ mm Hg.

b) Presiunea totală rezultă din legea lui Dalton: $p = p_{N_2} + p_{O_2} + p_{CO_2} = 360 + 375 + 640 = 1\,375$ mm Hg.

2) Se aplică formula $p_1 = V_1p$. Presiunea totală conform legii lui Dalton este $p = \Sigma p_i = 1{,}6 + 2{,}0 + 0{,}4 = 4$ atm. Rezultă:

$$V_1 = \frac{1{,}6}{4} = 0{,}4; \quad V_2 = \frac{2{,}0}{4} = 0{,}5; \quad V_3 = \frac{0{,}4}{4} = 0{,}1.$$

3) Din legea Gay-Lussac $\frac{V}{T} = \frac{V_1}{T_1}$ și $V = V_0\frac{T}{273}$, rezultă:

$$V_{100^\circ} = \frac{1\,000(273 + 100)}{273 + 27} = 1243 \text{ cm}^3; \quad V_0 = \frac{V \cdot 273}{T} = \frac{1\,000 \cdot 273}{273 + 27} = 910 \text{ cm}^3.$$

4) Din legea lui Charles $\frac{p}{p_1} = \frac{T}{T_1}$ și $p = p_0\frac{T}{273}$ rezultă:

$$p_0 = \frac{700 \cdot 273}{273 + 20} = 652 \text{ mm Hg}; \quad p_{200^\circ} = \frac{700(273 + 200)}{273 + 20} = 1129 \text{ mm Hg}.$$

5) Se aplică ecuația de stare $pV = nRT$. $n = \frac{500}{14} = 35{,}07$;

$$V_{150^\circ} = \frac{nRT}{p} = \frac{35{,}07 \cdot 0{,}082 \cdot 423}{1} = 1216{,}4 \text{ l}.$$

(Atenție!: $R = 1 \cdot \text{atm. grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 760 mm Hg = 1 atm; V rezultă în l).

Volumul în condiții normale, V_0, rezultă din relația, $\frac{p_0V_0}{273} = \frac{pV}{T}$:

$$V_0 = \frac{pV273}{p_0T} = \frac{1 \cdot 1216{,}4 \cdot 273}{1 \cdot (273 + 150)} = 785 \text{ l}; \quad p = \frac{nRT}{V} = \frac{35{,}07 \cdot 0{,}082 \cdot 273}{1} =$$

$$= 784{,}977 \text{ atm}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Mase, volume, constante atomice și moleculare

1. MASE ATOMICE RELATIVE ȘI ABSOLUTE

Masele atomilor nu pot fi determinate prin cîntărire.

MASELE ATOMICE RELATIVE (A) sînt mărimi adimensionale care arată de cîte ori masa atomică a unui element este mai mare decît unitatea de masă atomică. Ca unități de masă atomică au fost folosite • masa atomică a hidrogenului, $H = 1$ (Dalton), • 1/16 din masa atomică a oxigenului (Stas, 1856) și • 1/16 din masa izotopului $^{16}_{8}O$ (Aston) (scara fizică). • **a.m.u.** (atomic mass unity) sau unitatea carbon, adică 1/12 din masa izotopului $^{12}_{6}C$, este unitatea folosită astăzi.

$$1 \text{ a.m.u.} = 1{,}66 \cdot 10^{-24}\text{g}$$

MASELE ATOMICE ABSOLUTE reprezintă $1{,}66 \cdot 10^{-24} \cdot A$ (g, Kg).

MASA ATOMICĂ A UNUI ELEMENT ($A_{\text{ponderată}}$) este (A_i și p_i fiind masa atomică și proporția izotopilor în elementul natural):

$$A_{\text{ponderată}} = \sum p_i A_i / 100$$

În practică se folosesc **MASE ATOMICE ROTUNJITE.**

2. MASE MOLECULARE RELATIVE (M)

Sînt mărimi adimensionale care arată de cîte ori masa moleculei unei substanțe este mai mare decît unitatea de masă atomică. Masa moleculară este suma maselor atomice ale elementelor componente. În practică se utilizează mase moleculare rotunjite.

Scanned with OKEN Scanner

3. ATOM-GRAM ŞI MOLECULĂ-GRAM

ATOMUL-GRAM este cantitatea, în grame, dintr-un element, egală numeric cu masa atomică relativă a elementului.

MOLECULA-GRAM sau **MOLUL** este cantitatea, în grame, dintr-o substanţă, egală numeric cu masa moleculară relativă a substanţei. Noţiunea de mol este folosită la substanţele alcătuite din molecule propriu-zise (combinaţiile covalente), la combinaţiile ionice, la ioni, la atomi şi la particule subatomice.

4. VOLUM MOLAR

Volumul molar este volumul ocupat de un mol de substanţă. Depinde de condiţiile date şi mai ales de starea de agregare.

VOLUMUL MOLAR (V_0), în condiţii normale (0°C, 1 atm) este volumul ocupat de un mol de substanţă în starea gazoasă. Volumele molare ale gazelor ideale sînt egale.

Volumul molar al gazelor perfecte este egal cu 22,415 litri

Această valoare este o constantă fizică importantă. Ea reprezintă o valoare medie, pentru diferite gaze reale. Majoritatea gazelor au acelaşi volum molar.

Volumul molar al unui gaz, se află raportînd masa unui mol de gaz (M), la masa unui litru de gaz, adică la densitatea (ρ), în condiţii normale:

$$V_0 = \frac{M}{\rho}$$

Masa unui mol de gaz ideal, în condiţii normale de presiune şi temperatură (0°C, 1 atm), este egală cu masa moleculară a gazului respectiv. De aici derivă o metodă generală pentru determinarea maselor moleculare.

Scanned with OKEN Scanner

5. NUMĂRUL LUI AVOGADRO

NUMĂRUL LUI AVOGADRO (N) este $6{,}023 \cdot 10^{23}$ mol^{-1} şi reprezintă numărul de molecule (atomi sau ioni) dintr-un mol de substanţă (atomi sau ioni) sau dintr-un volum molar de gaz, în condiţii normale de presiune şi temperatură.

Este o constantă universală, foarte importantă şi este o consecinţă a legii lui Avogadro, deoarece, dacă volume egale de gaze, în condiţii identice de presiune şi temperatură, conţin acelaşi număr de molecule reiese că şi în 22,415 l din orice gaz, la 0° şi 760 torr, se va afla un număr constant de molecule.

Indiferent de starea de agregare (gazoasă, lichidă sau solidă), într-un mol de substanţă se va găsi un număr de molecule egal cu numărul lui Avogadro. De asemenea, într-un atom-gram din orice element se vor găsi $6{,}023 \cdot 10^{23}$ atomi/atom-gram.

Numărul lui Avogadro a fost determinat prin diferite metode ca: teoria cinetică, mişcarea browniană, sarcina particulelor emise de radiu sau poloniu, sarcina electronului, legile radiaţiei corpului negru, difracţia razelor X prin cristale etc. Ultima metodă este mai precisă şi constă din determinarea parametrilor celulei elementare a unei reţele cristaline, deci a volumului V al celulei şi a numărului de particule n (molecule sau atomi) cuprinse în ea. Volumul unei particule este $v = V/n$. Dacă masa unei particule este m, numărul lui Avogadro se calculează cu ajutorul relaţiei: $N = \frac{M}{m} = \frac{M}{\rho v} = \frac{Mn}{V}$ în care M este masa moleculară (atomică) iar ρ este densitatea substanţei. Utilizînd diamantul, deoarece masa atomică a carbonului este mai precis determinată în comparaţie cu altele, s-a obţinut $N = (6{,}02252 \pm 0{,}0003) \cdot 10^{23}$ mol^{-1}.

Numărul lui Avogadro serveşte la calcularea maselor atomice şi moleculare absolute şi a dimensiunii moleculelor.

Scanned with OKEN Scanner

6. NUMĂRUL (CONSTANTA) LUI LOSCHMIDT (n_0)

Reprezintă numărul de molecule dintr-un cm^3 de gaz, în condiţii normale (0° şi 760 torr).

$$n_0 = \frac{N}{V_0} = \frac{6{,}023 \cdot 10^{23}}{22{,}415 \cdot 10^3} = 2{,}6872 \cdot 10^{19}\ cm^{-3}$$

N = numărul lui Avogadro; V_0 = volumul molar exprimat în cm^3.

7. MASELE ABSOLUTE ŞI DIMENSIUNILE ATOMILOR ŞI MOLECULELOR

Masele atomilor şi moleculelor, exprimate în unităţi absolute (grame), sînt valori numerice mici, incomode pentru calcule chimice. Ele se pot calcula în două moduri:

● Masa absolută = masa relativă · a.m.u. (1 a.m.u. = $1{,}66 \cdot 10^{-24}$g).

De ex.:

$m_H = 1{,}008 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24} = 1{,}67328 \cdot 10^{-24}$g = masa absolută a atomului de hidrogen

$m_{H_2} = 2{,}016 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24} = 2{,}34656 \cdot 10^{-24}$g = masa absolută a moleculei de hidrogen

● Masa absolută (m) = raportul dintre masa unui mol de atomi sau molecule (M) şi numărul lui Avogadro (N):

$$m = \frac{M}{N}, \text{ ca de ex.:}$$

$$m_H = \frac{1{,}008}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 1{,}673 \cdot 10^{-24}\ g \qquad m_{H_2} = \frac{2{,}016}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 2{,}346 \cdot 10^{-24}\ g$$

● Masele atomice absolute au valori cuprinse între $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g (atomul de hidrogen) şi $4{,}35 \cdot 10^{-22}$ g (atomul de haniu).

Volumul şi diametrul atomilor şi moleculelor se pot determina cu ajutorul difracţiei razelor X prin cristale, al microscopului ionic de cîmp şi al vîscozităţii şi difuziunii gazelor.

Scanned with OKEN Scanner

● Volumul atomic (v) al unei substanţe în stare solidă, cu molecule monoatomice, este dat de raportul dintre volumul ocupat de un mol de substanţă ($V = M/\rho$) şi numărul lui Avogadro (N).

● Volumele şi razele atomilor depind atît de influenţele atomilor vecini cît şi de natura legăturii chimice cu aceştia.

● Volumele atomilor liberi sînt de ordinul a $(0{,}5 \div 15{,}6) \cdot 10^{-30}$ m^3 iar razele acestora, de $0{,}5 \cdot 10^{-10} \div 2{,}5 \cdot 10^{-10}$ m.

● Întrepătrunderea învelişurilor electrice face ca diametrul moleculelor să fie mai mic decît suma razelor atomice.

8. DETERMINAREA MASELOR ATOMICE RELATIVE

Determinarea echivalenţilor chimici (prin analiză chimică cantitativă) constituie baza determinării maselor atomice.

Conform legilor combinării chimice, echivalenţii chimici sînt mase atomice relative ale elementelor, raportate la masa atomului de hidrogen. Masa atomică a unui element este echivalentul considerat sau un multiplu întreg şi mic al acestuia. Alegerea echivalentului care corespunde masei atomice se poate face folosind legea lui Avogadro, regula Dulong-Petit, legea izomorfismului sau sistemul periodic al elementelor. Determinarea, cu mare precizie, a maselor atomice, se realizează prin metode moderne ca de exemplu spectrometria de masă.

● Utilizarea legii lui Avogadro se bazează pe identitatea raportartelor maselor a două volume egale de gaz şi al maselor moleculare. Pentru un gaz şi hidrogen, acest raport este densitatea gazului în raport cu hidrogenul, $d = M_g/M_H$. Din $M_g = M_H d$ şi masa moleculară a hidrogenului, $M_H = 2$, rezultă, $\boxed{M_g = 2d}$. Masa atomică este $M_g/2$, dacă moleculele gazelor sînt biatomice.

● În cazul elementelor solide greu volatile (de ex., carbonul), se determină masele moleculare ale mai multor combinaţii gazoase ale elementului respectiv. Masa atomică este fracţiunea cea mai mică conţinută într-un mol din aceste combinaţii.

Metoda implică incertitudini experimentale şi de principiu.

Scanned with OKEN Scanner

● *Regula Dulong-Petit* stabileşte că, la elementele solide, între masa atomică (A) şi căldura specifică (c), există relaţia:

$$A \cdot c = 6{,}4 \text{ cal/atom-gram} \cdot \text{grd}$$

Regula este valabilă pentru elemente cu masa atomică mai mare decît 35; pentru elementele mai uşoare sînt necesare unele corecţii.

Exemplu: Echivalenţii cuprului sînt 31,8 şi 63,6. Căldura specifică a cuprului este 0,093 cal/g. Din aplicarea regulii, rezultă $A_{Cu} = 6{,}4 : 0{,}093 = 68{,}8$. Masa atomică a cuprului este 63,6, cea mai apropiată de echivalentul 68,8 şi mai exactă deoarece a reieşit din analize chimice cantitative.

● **Regula lui Koop** ajută la determinarea maselor atomice. Ea arată că, în condiţii normale, căldura atomică a elementelor solide fiind de cca. 6 cal/grd, pentru un compus solid cu molecule alcătuite din n atomi, căldura molară este dată de relaţia:

$$C = 6n \text{ cal.grd}^{-1}.$$

● **Legea izomorfismului** (Berzelius) subliniază corespondenţa dintre forma cristalină şi compoziţia chimică a substanţelor:

Substanţele izomorfe au o compoziţie chimică analoagă.

Această lege este reciproca legii lui Mitscherlich.

Aplicarea ei la determinarea maselor atomice se bazează pe faptul că atomii unui element substituie atomii celuilalt element, în substanţele izomorfe, în cantităţi echivalente cu masele atomice.

Exemple de substanţe izomorfe sînt alaunii, care au formula generală $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ şi care cristalizează în sistemul cubic, halogenurile, fosfaţii acizi şi arseniaţii acizi de potasiu, care cristalizează în sistemul patratic.

Se poate proceda în două moduri:

Scanned with OKEN Scanner

- Se face analiza substanţelor izomorfe. Cantitatea, în grame, din elementul cu masă atomică necunoscută care a înlocuit atomii altui element din substanţa izomorfă, este egală numeric cu masa atomică căutată. De ex., $KMnO_4$ este izomorf cu $KClO_4$. Din analiza lor reiese că la 39,1 g potasiu şi 64 g oxigen, corespund 35,46 g clor şi 54,53 g mangan (masa atomică a manganului).

- Pe baza izomorfismului se determină valenţa unui element iar din valoarea echivalenţilor, masa sa atomică.

- **Sistemul periodic** confirmă masa atomică calculată, prin analogia proprietăţilor elementului, cu ale elementelor grupei.

- **Spectrometria de masă** se bazează pe devierea în mod diferit a unui fascicul de ioni pozitivi, într-un sistem combinat de cîmpuri electrice şi magnetice, în funcţie de raportul dintre sarcina electrică şi masa ionilor (e/m). Ei diferă foarte puţin ca masă de atomii sau moleculele din care provin. Din poziţia şi înălţimea diferitelor maxime ale unui spectru de masă, se calculează foarte exact masa atomică şi abundenţa izotopilor unui element.

9. DETERMINAREA MASELOR MOLECULARE

Masele moleculare ale substanţelor gazoase sau care pot fi transformate în vapori, fără să se descompună, pot fi determinate prin metode care au la bază ecuaţia termică de stare a gazelor perfecte, utilizînd formulele de calcul adecvate, de mai jos:

- $M = \frac{RTm}{pV}$. Se determină $V(l)$ şi $m(g)$.

- $M = \frac{RT}{p}\rho$. Se determină densitatea $\rho = m/v$ (g/l).

- $M = 22{,}415\rho^\circ$. Se determină ρ°(g/l) (273°K, 1 atm.).

Scanned with OKEN Scanner

● $M = M_1 \frac{\rho}{\rho_1}$. Se determină ρ și ρ_1.

● $M = 2 \frac{\rho}{\rho_1}$. Gazul cu masa cunoscută, 2, este hidrogenul.

● $M = 28{,}9\rho$. (28,9 este masa moleculară medie a aerului; ρ este densitatea gazului în raport cu aerul. Relația se deduce din cea precedentă, în care $\rho_1 = d_H/d_{aer} = 0{,}06949$).

PROCEDEELE PRACTICE de determinare a maselor moleculare, exploatează metodele enumerate. Dintre acestea fac parte ● procedeul Regnault, ● procedeul bazat pe forța ascensională, ● procedeul Dumas și ● procedeul Victor Meyer.

10. DETERMINAREA DENSITĂȚII GAZELOR

Densitatea unui gaz, ρ, este egală cu raportul dintre masa gazului, $m(g)$ și volumul său, $V(l)$, la o presiune și o temperatură dată.

$$\rho = \frac{m}{V},\ g/l$$

Dacă masa gazului este egală cu un mol (M), pentru o presiune și o temperatură oarecare și pentru condiții normale (0°C, 1 atm) se obțin, respectiv, următoarele relații:

$$\rho = \frac{M}{V} \qquad \rho_0 = \frac{M}{22{,}415}$$

Scanned with OKEN Scanner

Densitatea relativă a unui gaz , d, este raportul dintre densitatea gazului şi densitatea aerului uscat, în condiţii identice de presiune şi temperatură.

$$d = \frac{\rho}{\rho_{aer}}$$

Densitatea relativă a unui gaz faţă de alt gaz fiind $d = \frac{\rho}{\rho_1}$, este egală şi cu raportul maselor moleculare M şi M_1 ale gazelor:

$$d = \frac{M}{M_1}$$

Astfel, densităţile relative ale unui gaz faţă de aer şi faţă de hidrogen, sînt:

$$d = \frac{M}{28,9} \qquad d = \frac{M}{2}$$

CONCLUZII:

1) Masele atomice şi moleculare sînt relative şi absolute. În chimie se folosesc cu precădere, primele.

2) Unitatea de masă atomică este a.m.u.

3) Atomul-gram şi molecula-gram reprezintă masele atomică şi moleculară exprimate în grame.

4) Volumul molar al gazelor perfecte, în condiţii normale (0°, 1 atm) este de 22,415 l.

5) Numărul lui Avogadro, $6,023 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}, este numărul de particule (atomi, ioni, molecule) dintr-un mol de particule sau dintr-un volum molar de gaz.

6) Masele absolute şi dimensiunile atomilor şi moleculelor sînt valori foarte mici.

Scanned with OKEN Scanner

7) Masele atomice relative se determină cu ajutorul echivalenţilor chimici şi cu metode adecvate care permit identificarea echivalentului care corespunde cu masa atomică.

8) Masele moleculare relative se determină prin metode care au la bază ecuaţia termică de stare (legea) a gazelor perfecte.

9) Densităţile absolută şi relativă ale gazelor sînt mărimi importante care ajută la determinarea maselor atomice şi moleculare.

PROBLEME:

1) Metoda Cannizzaro pentru determinarea masei atomice, se bazează pe definiţia atomului: cantitatea cea mai mică dintr-un element, care se poate găsi într-o moleculă, este un atom. Cu ajutorul acestei metode, să se determine masele atomice ale azotului, fluorului şi sulfului, folosind datele din tabelele de mai jos:

Denumirea substanţei	Masa moleculară M	Rezultatul analizei chimice % azot
Amoniac	17	82,4
Protoxid de azot	44	63,7
Uree	60	46,7
Acid picric	229	18,1
Nitrobenzen	123	11,4

Denumirea substanţei	Formula moleculară	Densitatea în raport cu aerul	% F
Acid fluorhidric	HF	0,69	95
Pentafluorură de fosfor	PF_5	4,36	75,4
Freon	CF_2Cl_2	4,18	31,4
Tetrafluorură de carbon	CF_4	3,045	86,3

		Densitatea în raport cu hidrogenul	%S
Hidrogen sulfurat	H_2S	17	94,1
Bioxid de sulf	SO_2	32	50,0
Trioxid de sulf	SO_3	40	40,0
Sulfură de carbon	CS_2	39	82,0

Scanned with OKEN Scanner

2) Din analiza a 4,0555 g clorură ferică rezultă că ea conține 1,3965 g fer și 2,659 g clor. Greutatea echivalentă a clorului este $E_{Cl} = 35,45$. Dacă căldura specifică a ferului este 0,107 $cal \cdot g^{-1} \cdot grd^{-1}$, să se determine masa atomică a ferului.

3) Metavanadatul de sodiu, cu formulă necunoscută și metafosfatul de sodiu $NaPO_3$ sînt substanțe izomorfe. În prezența clorului și acidului clorhidric, la cald, dintr-un gram de $NaVO_3$ se degajă clorură de vanadil și rămîne un reziduu de 0,479 g clorură de sodiu. Să se calculeze masa atomică a vanadiului.

4) Densitatea unei hidrocarburi gazoase este de 2,57 g/l în condiții normale, iar compoziția sa chimică corespunde la C = 82,76% și H = 17,24%. Care este masa moleculară și formula chimică a hidrocarburii.

5) Densitatea acetilenei este de 1,164 g/l, în condiții normale de presiune și temperatură. Să se afle densitatea în raport cu aerul, cu hidrogenul și masa moleculară a acetilenei.

6) O cantitate de 2,70 g dintr-un gaz ocupă, la 25°C, un volum de 0,5 l, la o presiune de 1,5 atm. Care este masa moleculară a gazului? Cît vor cîntări 20 l de gaz în condiții normale?

Răspunsuri:

1) a) Printr-o regulă de trei simplă, se calculează, pentru fiecare substanță, conținutul de azot în moleculă. De ex., pentru NH_3: $\frac{17 \cdot 82,4}{100} = 14$ g azot. Similar, pentru următoarele substanțe rezultă valorile: 44 g, 28 g, 42 g, 14 g. Reiese că cea mai mică cantitate de azot este 14, aceasta fiind masa atomică a azotului. b) Se calculează masele moleculare cu ajutorul relației $M = 28,9\rho$ ca de ex., $M_{HF} = 28,9 \cdot 0,69 = 19,941$ etc. Apoi se procedează ca la punctul a). Rezultă $A_F \approx 19$. c) Se aplică formula $M = 2\frac{\rho}{\rho_1}$ unde $\frac{\rho}{\rho_1}$ este densitatea gazului în raport cu hidrogenul, rezultînd masele moleculare ale substanțelor, ca de ex., $M_{H_2S} = 2 \cdot 17 = 34$ etc. Apoi se procedează ca la a). $A_S \approx 32$.

2) Se calculează echivalentul-gram al ferului din clorura ferică: $E_{Fe} = E_{Cl} \cdot \frac{\text{grame Fe}}{\text{grame Cl}} = 35,45\,\frac{1,3965}{2,659} = 18,60$. Cu regula lui Dulong-Petit se calculează masa aproximativă a ferului: $A_{Fe} = \frac{6,2}{c} = \frac{6,2}{0,107} = 57,94$. Se stabilește valența ferului în clorura ferică: $n_{Fe} = \frac{A_{Fe}}{E_{Fe}} = \frac{57,94}{18,60} = 3,1$. Deoarece nu există valențe fracționare, $n=3$. Masa atomică exactă a ferului va fi: $A_{Fe} = E_{Fe} \cdot n = 18,6 \cdot 3 = 55,8$.

3) Din legea izomorfismului rezultă că formula moleculară a metavanadatului este $NaVO_3$. Din tabele se scoate masa moleculară a NaCl = 58,45 și masa atomică a Na = 23. Cantitatea de sodiu din proba tratată este egală cu $\frac{23 \cdot 0,479}{58,45} = 0,188$ g Na. Masa moleculară a metavanadatului va fi: $M_{NaVO_3} = \frac{1 \cdot 23}{0,188} \approx 122$. Masa atomică a vanadiului $A_V = M_{NaVO_3} - (A_{Na} + 3 \cdot A_O) = 122 - (23 + 3 \cdot 16) = 51$.

Scanned with OKEN Scanner

4) Se aplică formula $M = \frac{RT}{p}\rho = \frac{0{,}082 \cdot 273}{1} \cdot 2{,}57 \approx 58$. Formula brută a substanței reiese din rapoartele $\frac{\%C}{A_C} : \frac{\%H}{A_H} = \frac{82{,}76}{12} : \frac{17{,}24}{1} = 6{,}89 : 17{,}25 = 2 : 5$, deci C_2H_5 cu $M \approx 29$. Deoarece masa moleculară calculată este 58, rezultă că formula chimică este C_4H_{10}.

5) Din relația $\rho_0 = \frac{M}{22{,}415}$ se calculează densitățile aerului și hidrogenului, în condiții normale: $\rho_0^{aer} = \frac{28{,}9}{22{,}415} \approx 1{,}293$ și $\rho_0^{H_2} = \frac{2}{22{,}415} \approx 0{,}089$. Densitățile acetilenei în raport cu aerul și cu hidrogenul, vor fi $d = \frac{1{,}164}{1{,}293} \approx 0{,}9$ și $d = \frac{1{,}164}{0{,}089} \approx 13$. Masa moleculară rezultă, de ex., din $M = 2\, d_H^{acetilenă} = 2 \cdot 13 = 26$.

6) Din $M = \frac{mRT}{pV}$ rezultă $M = \frac{2{,}70 \cdot 0{,}082 \cdot 298}{1{,}5 \cdot 0{,}5} \approx 44$. Deoarece 1 mol de gaz, în condiții normale are un volum de 22,414 l, 20 l de gaz vor cîntări $\frac{20 \cdot 44}{22{,}414} \approx 40$ g.

Scanned with OKEN Scanner

Electroni, ioni și fotoni

1. COMPONENTELE ATOMULUI

La sfîrșitul secolului trecut (1897), s-a dovedit că atomii, particule foarte mici și stabile, sînt sisteme compuse din două părți:

- un **nucleu** central, încărcat pozitiv, greu, astfel încît în el este concentrată aproape întreaga masă a atomului și
- **electroni,** care se mișcă în jurul nucleului, încărcați negativ, cu o masă mult mai mică decît a nucleului și într-un astfel de număr încît sarcinile lor negative să compenseze sarcinile pozitive ale nucleului.

Pe aceste baze au devenit explicite și logice o serie de fenomene cunoscute încă din antichitate și mai ales tabloul periodic al elementelor, valența și natura legăturii chimice, fenomenele electrice precum și emisia și absorbția luminii.

2. SARCINA ELECTRICĂ ELEMENTARĂ

Noțiunea de electricitate derivă de la „elektron" (chihlimbar, în limba greacă) și a fost introdusă de Gilbert (sec. XVI) pentru a defini forța de atracție a unei baghete de chihlimbar electrizate prin frecare, asupra obiectelor ușoare. Atracția dintre o baghetă de sticlă și o bucată de chihlimbar și respingerea dintre două bucăți de chihlimbar electrizate, a dus la definirea a două forme de electricitate, una negativă și alta pozitivă. În cazul atracției se constată prezența unui curent electric care circulă de la sticla încărcată negativ la chihlimbarul încărcat pozitiv.

Forța de atracție (f) dintre două sarcini electrice opuse, $e_1(+)$ și $e_2(-)$ aflate la distanța r, este dată de legea lui Coulomb:

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$$

Scanned with OKEN Scanner

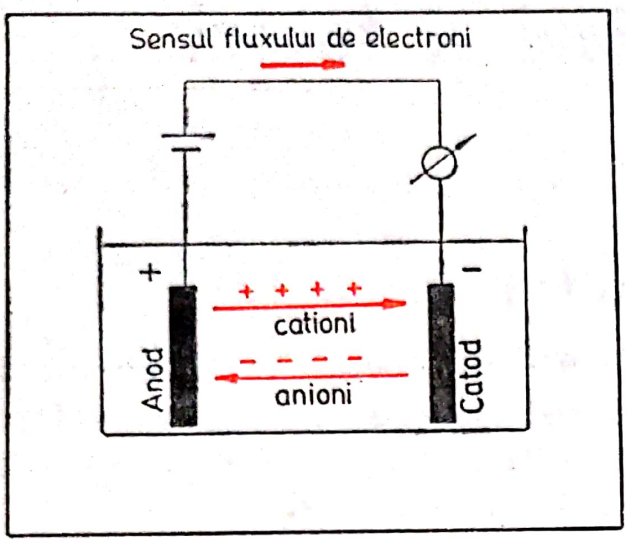


Fig. 5. — Schema unei celule electrolitice

Franklin a presupus că un curent electric este un flux de particule încărcate electric, indivizibile.

Sarcinile electrice elementare au următoarele particularități : • sînt aditive, • indestructibile (nu pot fi detașate de electroni) și • identice. • Sarcina elementară pozitivă (e_+) sau protonul, aflată în nucleu sau în stare liberă, este egală în valoare absolută cu sarcina elementară negativă (e_-) sau electronul, dar are o masă de cca 1840 ori mai mare. Ele • încarcă corpurile negativ sau pozitiv (exces sau deficit de electroni) • le face conducătoare de electricitate (sarcinile se mișcă liber, în spații largi, independent de temperatură) (metale, aliaje și soluții de electroliți), • izolatoare sau dielectrice (sarcinile electrice sînt legate) (gaze inerte, molecule covalente și substanțe ionice în stare solidă) sau • semiconductoare (numărul de sarcini libere depinde de temperatură).

LEGILE ELECTROLIZEI (Faraday, 1883) au permis deducerea structurii discrete a sarcinilor electrice elementare.

Substanțele conducătoare de electricitate pot fi • **conductori metalici (electronici)** și • **conductori ionici (electroliți).**

Electroliții sînt conductori în soluție și în stare topită. Ei sînt electroneutri. Purtătorii sarcinilor electrice sînt ionii. Trecerea curentului (electroliza) se realizează într-o celulă electrolitică, prin doi electrozi imersați, legați prin conductori electrici la polul negativ (catodul), respectiv la polul pozitiv (anodul) ai unei surse de curent continuu. Catodul atrage cationii (ionii pozitivi) iar anodul, anionii (ionii negativi). Ionii transportă sarcinile electrice, le descarcă pe electrozi, devin atomi și se depun pe aceștia.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţele făcute cu electrozi şi electroliţi de natură diversă, au dus la legile electrolizei ale lui Faraday:

> Cantităţile de substanţă dizolvată sau depusă la electrozi sînt proporţionale cu • cantitatea de electricitate care trece prin electrolit sau • cu echivalenţii chimici ai substanţelor, pentru o aceeaşi cantitate de curent.

Echivalentul electrochimic al unui element, este cantitatea din elementul respectiv, deplasată de pe (sau înspre) un electrod de către o cantitate de electricitate egală cu 1 coulomb = 1 amper · 1 secundă. Echivalenţii electrochimici sînt numere subunitare şi mici: $1{,}0446 \cdot 10^{-5}$ pentru hidrogen, $1{,}118 \cdot 10^{-3}$ pentru argint etc.

Raportul dintre echivalenţii chimici şi cei electrochimici ai tuturor elementelor este egal cu 96.500 coulombi. Aceasta ne conduce la următoarele concluzii:

Cantitatea de electricitate necesară pentru depunerea sau dizolvarea, la un electrod, a unui echivalent-gram din orice substanţă este de 96500 coulombi/echivalent-gram şi se numeşte **faraday (F).**

Rezultă că electricitatea este divizată în sarcini elementare pozitive şi negative, deoarece ionii sînt atomi încărcaţi electric iar un faraday este cantitatea de electricitate necesară pentru a neutraliza sarcinile electrice ale unui echivalent-gram de ioni.

Din legile lui Faraday rezultă relaţia:

$$m = \frac{1}{96500} \cdot \frac{A}{z} \cdot it$$

în care, m = masa elementului dizolvat sau depus la un electrod, A = masa atomică a elementului, z = valenţa elementului, i = intensitatea curentului (amperi) şi t = durata electrolizei (secunde).

Scanned with OKEN Scanner

Numărul de atomi dintr-un echivalent-gram (N_e) este dat de raportul dintre numărul lui Avogadro, $N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ atomi/atom-gram şi valenţa z:

$$N_e = \frac{N}{z}$$

Cantitatea de electricitate (q) necesară deplasării pe sau de pe electrod a unui atom al unui element va fi:

$$q = \frac{Q}{N_e} = \frac{96500}{N} z$$

În deplasarea relativă la electrozi, ionii unui element poartă o sarcină electrică proporţională cu valenţa acestuia. Ionii unui element monovalent vor transporta o cantitate de electricitate egală cu sarcina elementară:

$$q = \frac{96500}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ coulombi/electron}$$

Din faptul că un ion transportă o sarcină elementară sau un multiplu întreg al ei, rezultă natura discontinuă a electricităţii.

Sarcina electrică elementară negativă (e) este o sarcină egală cu a electronului **(Stoney, 1891)**. Este o constantă universală, caracteristică unor particule cu masă de repaus, cuantificată la valorile sarcinii electrice $q = \pm e$ şi are valoarea de $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ coulombi.

3. DOVEZI EXPERIMENTALE ALE EXISTENŢEI ELECTRONILOR ŞI IONILOR

Descărcări în gaze rarefiate

Aceste fenomene evidenţiază proprietăţile electronilor şi apartenenţa lor la atomi. Se realizează în tuburi de sticlă care conţin un gaz rarefiat (10^{-6} mm Hg), prevăzute cu electrozi metalici între

Scanned with OKEN Scanner

care se aplică o diferență de potențial. Pînă la 10 000 V, la presiune atmosferică, gazul fiind izolator, nu au loc descărcări în tub. La presiuni de 0,1 — 10^{-5} mm Hg, au loc descărcări asociate cu o emisie de lumină, transportul electricității fiind efectuat de către ionii gazului. La creșterea depresiunii luminozitatea descrește pînă la dispariție. La presiuni mai mici de 10^{-5} mm sticla tubului devine fluorescentă, datorită bombardării ei de către **razele catodice** emise de catod.

Razele catodice se propagă în linie dreaptă; un obiect pus în calea lor lasă umbră. Au sarcină negativă și sînt electroni, după semnul deviației lor în cîmp electric sau magnetic. Proprietățile lor se demonstrează cu un tub catodic special. Natura razelor catodice (electronilor) este aceeași pentru toate gazele, raportul e/m fiind de $1{,}759 \cdot 10^8$ coulombi/gram.

În spatele unui catod perforat se surprind radiații corpusculare încărcate pozitiv (ioni de gaz grei, lenți), cu sens invers razelor catodice, care produc luminiscența gazului din acest spațiu, denumite **raze canal.**

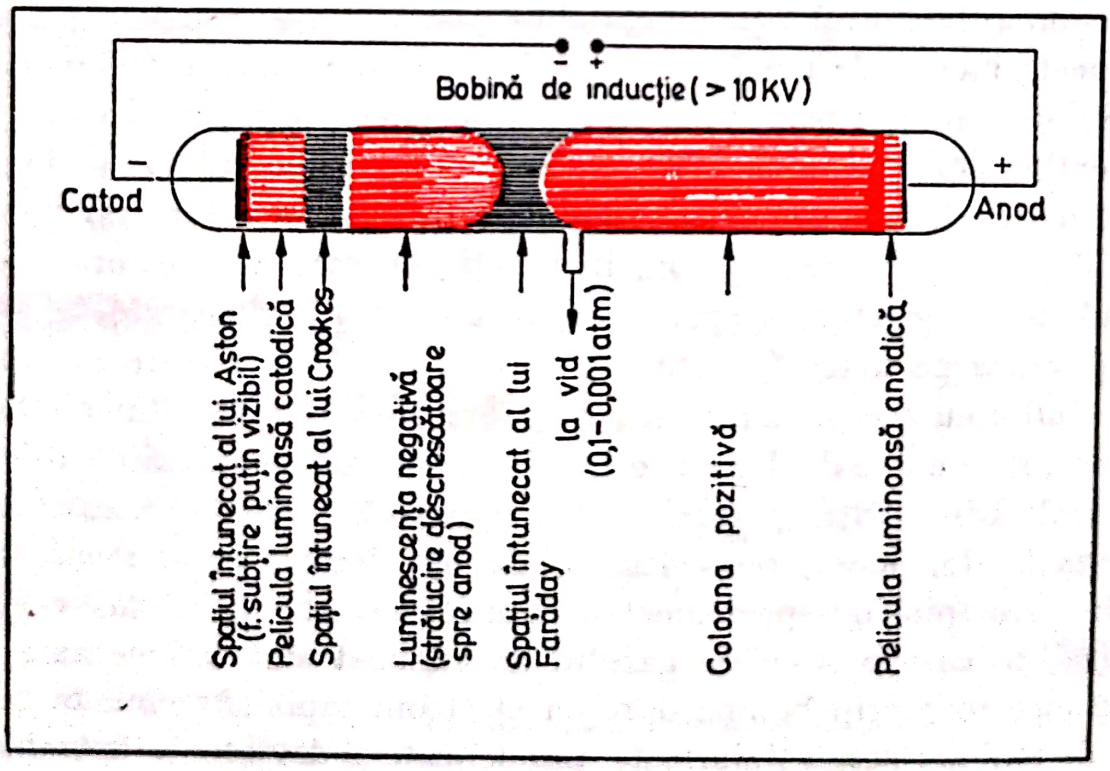


Fig. 6. — Stratificarea luminiscenței într-un tub de descărcări în gaze

Scanned with OKEN Scanner

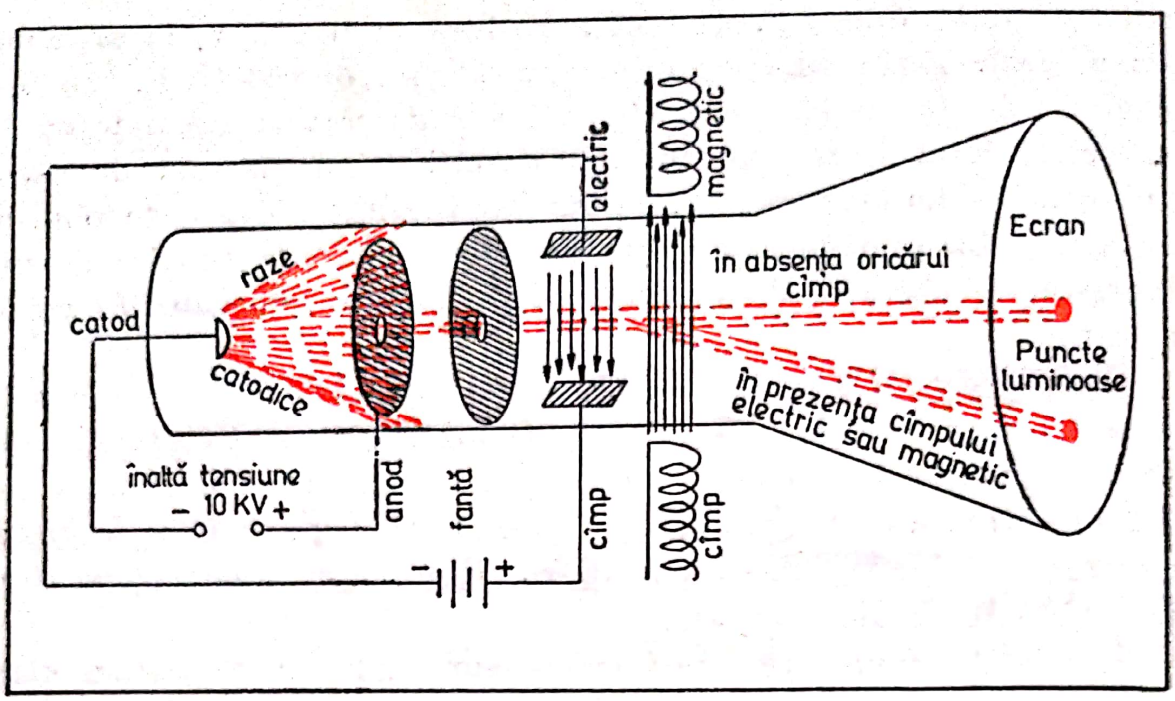


Fig. 7. — Tub catodic pentru cercetarea devierii razelor catodice în cîmpuri electrice sau magnetice

Razele anodice propriu-zise se obţin prin vaporizarea anodului sub bombardamentul razelor catodice.

Spectrometria de masă este o aplicaţie importantă a fenomenului de deviere a ionilor pozitivi în cîmpuri electrice sau magnetice. Devierea ionilor este mai mică decît a electronilor. Raportul e/m al ionilor pozitivi, diferă de la gaz la gaz, în funcţie de masa acestora iar pentru acelaşi gaz, de la ion la ion, în funcţie de sarcina acestora. După modul de înregistrare a spectrelor, se disting spectrografe de masă (înregistrare pe placă fotografică, spectre din linii, fiecare corespunzînd ionilor cu aceeaşi masă) şi spectrometre de masă (înregistrarea curentului ionic sub forma unei diagrame cu maxime de diferite înălţimi). Din poziţia şi intensitatea maximelor (liniilor) se stabilesc, cu exactitate, masa, respectiv abundenţa ionilor cu o masă dată.

În principiu, un spectrometru de masă este compus din: • sursa de ioni, în care moleculele gazului de analizat sînt fragmentate sau pierd electroni prin bombardare cu electroni rapizi, trecînd în fascicule de ioni accelerați liniarizate, paralelizate şi deviate de la traiectoria rectilinie la una curbilinie, de către un sistem combinat de cîmpuri

Scanned with OKEN Scanner

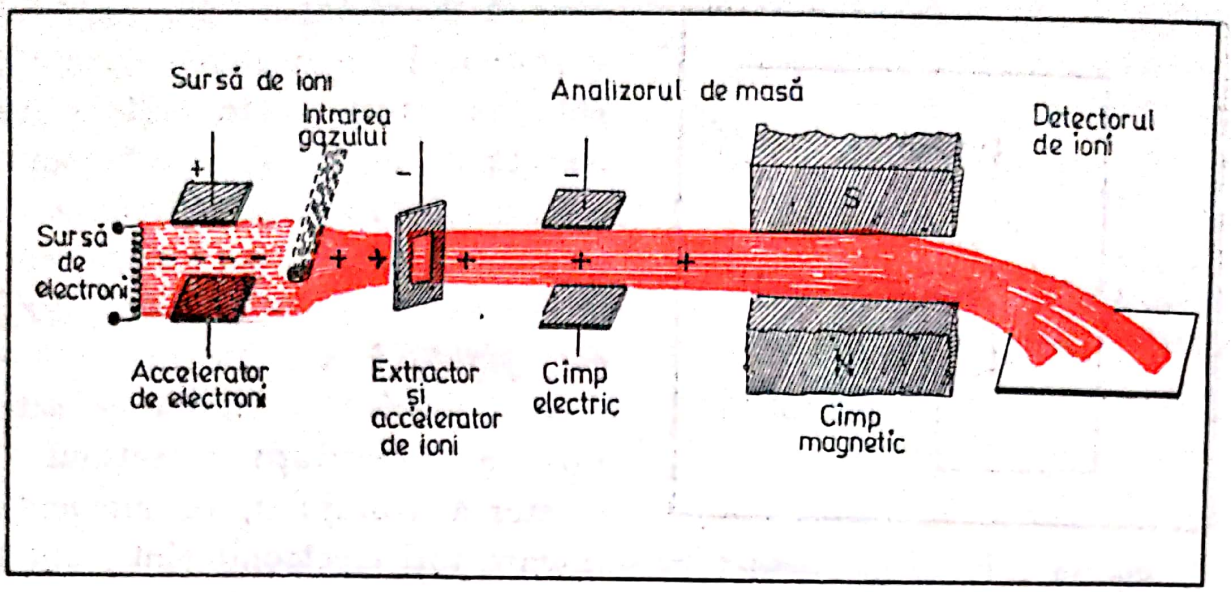


Fig. 8. — Schema unui spectrograf de masă

electrice și magnetice; • analizorul de masă, un cîmp magnetic în care ionii pozitivi sînt deviați în funcție de raportul sarcină/masă și de viteza lor (separați și focalizați) și• detectorul de ioni.

Efectul termoelectric

Metalele aduse la incandescență emit electroni datorită agitației termice, ceea ce dovedește că ei sînt componenți ai atomilor. Fenomenul poate fi urmărit cu lampa diodă (un tub de sticlă vidat, cu un filament metalic și o placă pozitivă).

Efectul fotoelectric

Este fenomenul datorită căruia, sub acțiunea luminii, unele metale emit electroni denumiți fotoelectroni. Celula fotoelectrică constă dintr-un balon de sticlă, vidat, cu o porțiune din suprafața interioară acoperită cu o

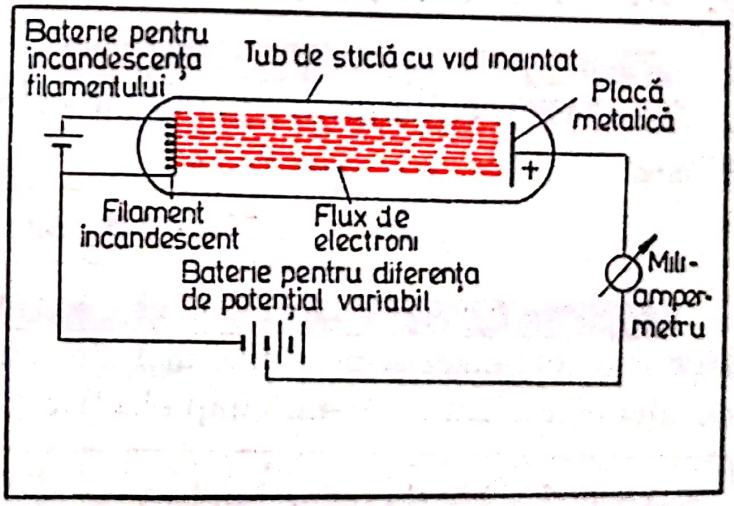


Fig. 9. — Lampă diodă pentru urmărirea efectului termoelectric

Scanned with OKEN Scanner

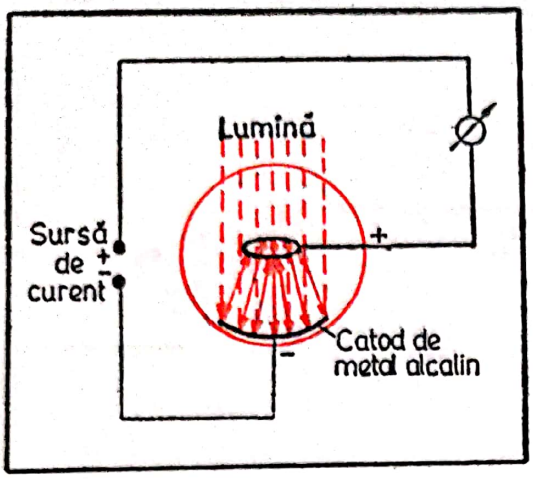


Fig. 10. — Celulă fotoelectrică

oglindă de metal alcalin (catodul) și un inel de platină (anodul). Între electrozi se stabilește o diferență de potențial. Dacă asupra oglinzii metalice se îndreaptă un fascicul luminos, se înregistrează trecerea unui curent electric. Curba caracteristică a fotocelulei (și a diodei) prezintă o limită de saturație a intensității curentului, la creșterea voltajului, în momentul în care toți electronii sînt captați de anod.

Utilizarea luminii monocromatice a relevat fapte inabordabile opticii ondulatorii ci numai teoriei cuantice:

- Frecvența luminii pentru care se produce fenomenul are o valoare minimă pentru fiecare metal, denumită *prag fotoelectric*.
- Numărul de electroni emiși crește proporțional cu intensitatea fasciculului luminos.
- Energia cinetică maximă a fotoelectronilor este caracteristică unei radiații monocromatice, depinde doar de frecvența radiației și crește cu aceasta.

4. DIMENSIUNILE ELECTRONULUI

Thomson a descoperit electronul, și totodată i-a calculat viteza și raportul e/m din devierea razelor catodice în cîmpuri electrice și magnetice:

$$e/m = 1{,}759 \cdot 10^8 \text{ coulombi/gram}$$

Valoarea sarcinii electrice elementare a fost evaluată pe baza legilor electrolizei și prin alte metode, cum este căderea unor picături de ulei electrizate într-un cîmp electric (Milikan):

$$e = 1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ coulombi/electron} = 4{,}803 \cdot 10^{-10} \text{ unități electrostatice}$$

Scanned with OKEN Scanner

Masa electronului este de 1837 de ori mai mică decît masa atomului de hidrogen şi se calculează, ştiindu-se că sarcina electronului este -1, din valoarea raportului e/m şi a sarcinii elementare electrice:

$$m_e = \frac{1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ coulombi/electron}}{1{,}759 \cdot 10^{8} \text{ coulombi/gram}} = 9{,}11 \cdot 10^{-28} \text{ g/electron}$$

Masa electromagnetică a electronului este masa mecanică a acestuia la care se adaugă surplusul de masă datorită sarcinii electrice şi cel al vitezei. Ea rezultă din considerarea electronului ca o sferă de rază r, cu sarcina e şi masa de natură electromagnetică:

$$m_{em} = \frac{e^2}{rc^2},$$ unde c este viteza luminii.

De aici se poate calcula **raza electronului**:

$$r_e = 2{,}82 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$$

Viteza electronilor, în tuburile de descărcări electrice în gaze rarefiate este de ordinul a circa 1/5 din viteza luminii.

5. FOTONUL

Teoria ondulatorie a luminii

Teoria ondulatorie concepe **lumina** ca o **succesiune de unde electromagnetice** (Huygens, 1672), spre deosebire de **teoria corpusculară** care o asimilează cu un **flux de particule** (Newton).

Unda electromagnetică se reprezintă printr-o curbă sinusoidală şi se caracterizează prin **amplitudine** ($\pm a$), **intensitate** (patratul amplitudinii), **lungime de undă** şi **frecvenţă.**

Lungimea de undă (λ) defineşte energia radiaţiei electromagnetice şi este egală cu distanţa dintre două maxime învecinate. Are dimensiunile unei [lungimi].

Frecvenţa undei (ν) reprezintă numărul de unde care trec într-o secundă printr-un punct oarecare. Are dimensiunile [timp^{-1}]. Produsul $\lambda\nu = c$ are dimensiunile unei viteze, [lungime][timp^{-1}].

Scanned with OKEN Scanner

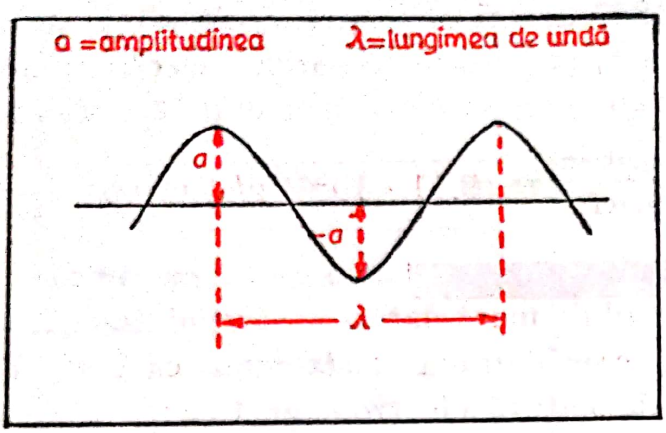


Fig. 11. — Diagrama unei unde

Unda electromagnetică poate fi înţeleasă ca o energie care se propagă liniar, cu o intensitate care variază periodic şi cu o viteză constantă $c \approx 3 \cdot 10^{10}$ cm $\cdot$ s^{-1}.

Unitatea de măsură a frecvenţei este s^{-1}, se numeşte hertz (Hz) şi reiese din expresia :

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \text{ cm/cm} \cdot \text{s} = \text{s}^{-1}$$

Numărul de undă (ν') este inversul lungimii de undă, reprezintă numărul de lungimi de undă dintr-un centimetru şi are ca unitate de măsură, cm^{-1} :

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}, \text{ cm}^{-1}$$

Teoria cuantică

Un corp fierbinte emite o radiaţie electromagnetică a cărei intensitate creşte paralel cu temperatura. Concomitent, culoarea corpurilor se modifică de la roşu la portocaliu, galben, alb şi alb-albastru. Curbele care se obţin prin reprezentarea grafică a energiei radiante în funcţie de lungimea ei de undă, nu pot fi explicate prin teoria ondulatorie a luminii.

Max Planck, în 1900, a arătat că un corp fierbinte nu poate emite sau absorbi lumină de o anumită lungime de undă în cantităţi minime oarecare, ci numai o anumită cantitate minimă de energie pe care a numit-o **cuantă de energie** sau **foton** (ε). Deci, lumina se comportă ca şi cînd ar fi compusă din particule. Această cuantă de

Scanned with OKEN Scanner

energie (ε) nu are o valoare constantă ci este proporţională cu frecvenţa (ν) a radiaţiei emise sau absorbite:

$$\varepsilon = h\nu$$

$h = 0{,}66252 \cdot 10^{-23}\,\text{J} \cdot \text{s} = 6{,}6252 \cdot 10^{-27}\,\text{erg} \cdot \text{s}$ este **constanta lui Planck**, o constantă universală, fundamentală a naturii, foarte importantă în fizică şi chimie şi care stă la baza teoriei cuantice.

ε este cantitatea cea mai mică de energie care poate exista. Energia luminoasă este un multiplu întreg al acestei cuante.

Albert Einstein a explicat efectul fotoelectric folosind noţiunea de cuantă de energie. El a arătat că prin cuantă de energie nu se înţelege numai cantitatea minimă de energie ci şi proprietăţile de particulă. Cuanta $h\nu$ ciocnind, ca o veritabilă particulă, un electron dintr-un atom, îl expulzează generînd efectul fotoelectric. Energia fotonului se transformă integral în energia unui fotoelectron. Energia fotoelectronului serveşte acestuia la părăsirea metalului (energie de ionizare) iar cea care îi mai rămîne este energia sa cinetică. Acestea sînt sintetizate în ecuaţia fotoelectrică a lui Einstein:

$$h\nu = E_i + \frac{1}{2}mv^2$$

Metalul emite electroni numai de la o anumită valoare minimă a frecvenţei luminii incidente. Efectul fotoelectric se produce numai pentru lungimi de undă ale luminii, mai mici de 350 nm (nanometri). Intensitatea luminii determină numai numărul de electroni emişi.

Electronvoltul (eV) este energia dobîndită de un electron care este accelerat de o diferenţă de potenţial de 1V:

$$1\text{eV} = 0{,}160206 \cdot 10^{-18}\ \text{J}$$

Dacă electronii emişi de catod, prin incidenţa luminii sînt frînaţi de o grilă (plasă) aşezată în faţa catodului, se poate determina energia

Scanned with OKEN Scanner

de ionizare a metalelor şi deci cuanta minimă de energie pentru realizarea efectului fotoelectric.

Celula fotoelectrică are variate utilizări: în diverse aparaturi, la televiziune, la filmul sonor, la închiderea şi deschiderea uşilor etc.

Efectul fotoelectric inversat constă din emisia de fotoni (luminii) de către metale bombardate cu electroni. O aplicaţie importantă a acestui efect este obţinerea razelor X.

CONCLUZII:

1) Atomul este compus dintr-un nucleu şi electroni.

2) Sarcinile electrice elementare sînt: negativă — egală cu sarcina electronului — şi pozitivă — egală cu sarcina protonului, reprezentînd constante universale de mare importanţă.

3) Sarcinile electrice elementare au proprietăţi specifice, generînd fenomene proprii şi imprimă corpurilor proprietăţi electrice.

4) Structura discretă a sarcinilor elementare a fost dedusă din legile electrolizei. Tot din acestea au derivat noţiunile de echivalent electrochimic şi faraday.

5) Dovezi experimentale ale existenţei electronilor şi ionilor ne sînt oferite de legile electrolizei, descărcările în gaze rarefiate (raze catodice, canal, anodice şi ioni pozitivi), efectul termoelectric şi efectul fotoelectric (fotoelectroni).

6) Electronii sînt purtătorii sarcinii electrice elementare, de care nu pot fi separaţi şi care are valori foarte mici ($4{,}808 \cdot 10^{-10}$ u.e.s.). Masa electronului este infimă ($9{,}11 \cdot 10^{-28}$ g) la fel şi raza lor ($\approx 3 \cdot 10^{-13}$ cm).

7) Fotonul este cantitatea cea mai mică de energie care poate exista, a unei radiaţii electromagnetice. Nu are o valoare constantă ci depinde de frecvenţa radiaţiei emise sau absorbite de un corp. Factorul de proporţionalitate este $h = 6{,}6252 \cdot 10^{-27}$ erg·s, constanta lui Planck, care stă la baza teoriei cuantice şi are o mare importanţă.

Scanned with OKEN Scanner

PROBLEME:

1) Cîți electroni trec prin filamentul unui bec, într-o secundă, dacă intensitatea curentului electric este de 1 A?

2) Care este echivalentul electrochimic al cuprului dacă echivalentul său chimic este egal cu 31,78?

3) Prin electroliza apei acidulate rezultă hidrogen și oxigen, în raportul de 2/1. Ce cantitate de gaze uscate, în g și m^3, se culege la fiecare din cei doi electrozi dacă electroliza se face cu un curent de 2 A timp de 1 oră, iar presiunea și temperatura gazelor culese sînt 750 mm Hg și respectiv 25°C? Care este consumul de energie în kWh, dacă tensiunea folosită este de 2 V, pentru 1 m^3N de H_2 și O_2? (1 m^3N = 1 m^3 de gaz la 0°C și 1 atm).

4) Să se calculeze lungimile de undă asociate unui electron cu energii cinetice de 13,6 eV și de 1360 eV? Lungimile de undă să se obțină în m și să se transforme în Å (angströmi) și cm, știind că 1 Å = 10^{-8} cm = 10^{-10} m.

5) Să se calculeze energia unei cuante de lumină cu lungimea de undă de 325 nm (nanometri) și ce contratensiune (tensiune întîrzietoare) trebuie aplicată într-o celulă fotoelectrică cu sodiu iluminată cu această radiație luminoasă, pentru a opri trecerea fotoelectronilor? (Pragul fotoelectric al sodiului metalic este de 650 nm).

Răspunsuri:

1) 1 A = 1 C · sec^{-1}; Numărul de electroni = $1/1{,}602 \cdot 10^{-18} = 0{,}623 \cdot 10^{18}$ electroni/secundă.

2) $96500/31{,}78 \approx 0{,}000329$.

3) $Q = I \cdot t = 2 \cdot 1$ amper · oră (Ah); Echivalenții gram sînt: $E_H \approx 1$ și $E_O \approx 8$; 96500 C = 26,8 Ah și deci cantitățile de gaze culese la electrozi sînt: $gH_2 = \frac{2 \cdot 1}{26{,}8} \approx$ $\approx 0{,}0746$ g și $gO_2 = \frac{2 \cdot 8}{26{,}8} \approx 0{,}6$ g. Aceste cantități se pot deduce și din legile lui Faraday: $m_H = \frac{1}{96500} \cdot \frac{1}{1} \cdot 2 \cdot 1 \approx 0{,}0746$ g și $m_O = \frac{1}{96500} \cdot \frac{16}{2} \cdot 2 \cdot 1 \approx 0{,}6$ g. 1 mol H_2 (≈ 2 g) și O_2 (≈ 16 g) ocupă 22,4 l la 0°C și 760 mm Hg; cantitățile în condiții normale, de H_2 și O_2 rezultate, vor fi de: $V_{0H_2} = \frac{0{,}0746 \cdot 22{,}4}{2} \approx 0{,}835$ l și $V_{0O_2} = \frac{0{,}835}{2} = 0{,}417$ l. Din $\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}$ rezultă că la 750 mm Hg și 25°C, volumele H_2 și O_2 vor fi: $V_{H_2} = \frac{p_0 V_0 T}{p T_0} = \frac{760 \cdot 0{,}835 \cdot 298}{750 \cdot 273} \approx 0{,}923$ l și $V_{O_2} = \frac{0{,}923}{2} =$ $= 0{,}461$ l. Energia consumată este $W = U \cdot I \cdot t = 2 \cdot 2 \cdot 1 = 4$ watt·oră = 0,004 kWh pentru 0,000835 m^3H_2 și 0,000417 m^3O_2. Pentru 1 m^3 ea va fi: $\frac{1 \cdot 0{,}004}{0{,}000835} \approx$ $\approx 4{,}78$ kWh/m^3N H_2 și $2 \cdot 4{,}78$ kWh/m^3N O_2.

4) $E = 13{,}6 \cdot 0{,}1602 \cdot 10^{-18} = 2{,}18 \cdot 10^{-18}$ J; rezultă $mv^2 = 4{,}36 \cdot 10^{-18}$ J. Se înmulțesc ambii membri ai ecuației cu masa electronului ($0{,}911 \cdot 10^{-30}$ kg): $m^2v^2 =$ $= 4{,}36 \cdot 10^{-18} \cdot 0{,}9108 \cdot 10^{-30} = 3{,}97 \cdot 10^{-48}$ $kg^2 \cdot m^2 \cdot s^{-2}$. Rezultă că $mv = 1{,}99 \cdot$ $\cdot 10^{-24}$ kg · m · s^{-1}. Lungimea de undă rezultă din relația lui de Broglie $\lambda = \frac{h}{mv} =$

Scanned with OKEN Scanner

$= \frac{0{,}6625 \cdot 10^{-33}\ \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{1{,}99 \cdot 10^{-24}\ \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = 0{,}332 \cdot 10^{-9}$ m, pentru un electron cu o energie cinetică de 13,6 V; similar, pentru 1360 V rezultă $\lambda = 0{,}332 \cdot 10^{-10}$ m.

5) Frecvența corespunzătoare lungimii de undă, $\lambda = 650$ nm, este $\nu = c/\lambda = 3 \cdot 10^8/650 \cdot 10^{-9} = 4{,}62 \cdot 10^{14}$ Hz. Energia fotonului, $h\nu = 0{,}66252 \cdot 10^{-33} \cdot 4{,}62 \cdot 10^{14} = 3{,}06 \cdot 10^{-19}$ J. Pentru $\lambda = 350 = \frac{650}{2}$ nm, energia fotonului este de $6{,}12 \cdot 10^{-19}$ J. 1/2 din energie ($3{,}06 \cdot 10^{-19}$ J) servește la extragerea electronului $V = 3{,}06 \cdot 10^{-18}\text{J}/0{,}1602 \cdot 10^{-18} = 1{,}91$ V.

Scanned with OKEN Scanner

Nucleul atomic

1. RADIOACTIVITATEA. RADIAȚII α(alfa), β(beta) și γ(gama)

S-a constatat că elemente ca uraniu, poloniu și radiu emit radiații care au aceleași efecte ca și razele X, producînd înnegrirea unei plăci fotografice și descărcarea unui electroscop (Becquerel, Marie și Pierre Curie). Trecînd radiațiile printr-un cîmp magnetic puternic, se observă că acestea sînt de trei feluri și au sarcini electrice diferite:

- **Radiațiile α** sînt nuclee de heliu, încărcate pozitiv, deplasîndu-se cu viteze foarte mari, care străbat pereții subțiri ai unui vas metalic, acumulîndu-se în acesta sub formă de heliu.

- **Radiațiile β** sînt electroni care se deplasează cu viteze foarte mari.

- **Radiațiile γ** sînt de natură electromagnetică, ca și lumina, dar cu o lungime de undă mult mai mică decît razele X obținute în tuburi de raze X la voltaje foarte mari. Nu sînt influențate de un cîmp electromagnetic.

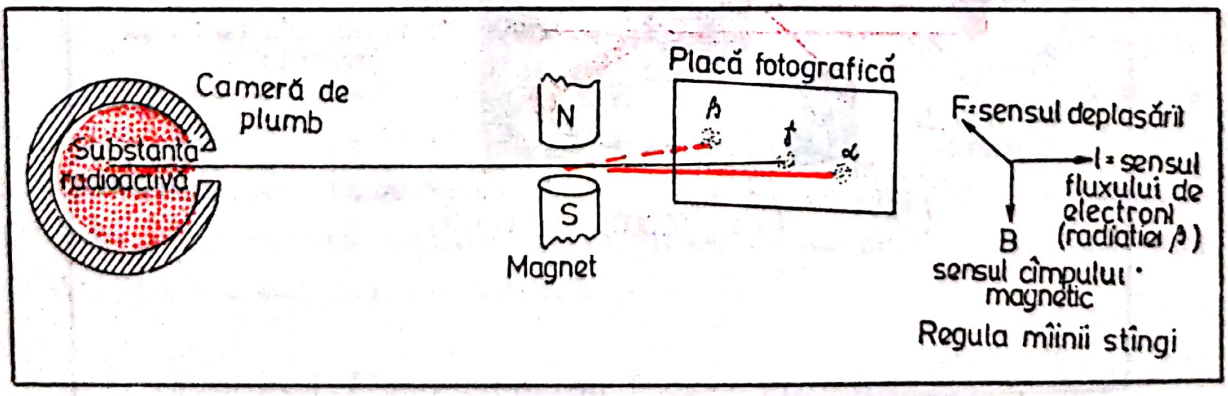


Fig. 12. — Evidențierea radiațiilor α, β și γ

Scanned with OKEN Scanner

2. DEVIEREA PARTICULELOR α ÎN FOIȚE METALICE

Un fascicul de radiații α emis de o substanță radioactivă (de ex. radiu), la trecerea printr-o foiță metalică, practic nu este deviat din drum sau cu cel mult 1% din drumul drept; un număr foarte mic de particule α (cca. una din 100 000) sînt deviate în toate direcțiile sau chiar întoarse din drum.

Explicația fenomenului rezidă din faptul că metalul este alcătuit din atomi. Atomii sînt constituiți dintr-un nucleu mic, greu, pozitiv, în jurul căruia la distanțe foarte mari, de peste 20 000 de ori diametrul nucleului, se rotesc electronii. Doar 10^{-12} din volumul atomic este ocupat cu particule materiale. Particulele α (nuclee de heliu) au dimensiuni mici și sînt grele. Este evident că majoritatea lor vor traversa foița metalică, fără să fie deviate deoarece spațiile libere sînt imense iar electronii, care au masă mică și sarcină negativă, nu vor abate decît foarte puțin, din drumul lor, nucleele de heliu, mult mai grele și purtătoare de două sarcini elementare pozitive. În schimb nucleele atomilor metalului, grele și încărcate puternic pozitiv, vor abate mult și chiar vor întoarce din drum particulele α care se îndreaptă spre ele. Din devieri, se poate calcula sarcina particulelor α.

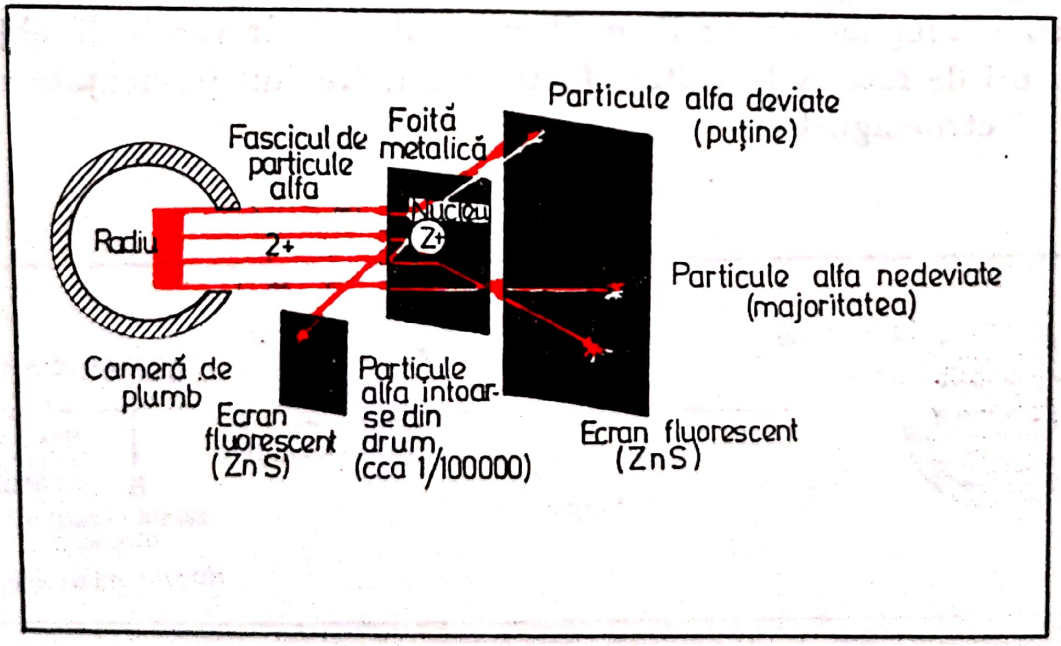


Fig. 13. — Experiența lui Rutherford care a demonstrat existența nucleelor atomice

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza acestor fapte s-au tras următoarele concluzii:

- Atomii sînt compuşi din nuclee şi electroni.
- Dimensiunile atomului sînt mari în raport cu nucleul şi electronul; diametrul atomilor, nucleelor şi electronilor sînt, respectiv, de ordinul a 10^{-10} m, 10^{-15} m şi 10^{-14} — — 10^{-15} m.
- Structura atomilor este lacunară, extrem de afînată, deoarece diametrul nucleului şi electronilor este de 10 000 de ori mai mic decît al atomilor.
- Nucleul atomului concentrează aproape întreaga masă, întrucît masa electronului este de cca 2 000 ori mai mică decît masa atomului de hidrogen.
- Nucleul este încărcat pozitiv, numărul de sarcini pozitive fiind egal cu numărul electronilor din învelişul electronic al unui atom neutru şi coincizînd cu numărul de ordine Z al elementului, din sistemul periodic.

3. STRUCTURA NUCLEELOR ATOMICE

Nucleele atomice ale tuturor speciilor de atomi sînt constituite din două tipuri de particule elementare denumite **nucleoni** şi anume din **protoni** şi **neutroni**. Atomul de hidrogen are un singur proton. Protonii şi neutronii reprezintă stări cuantice diferite ale unei singure particule, nucleonul (Heisenberg, 1932) şi anume: nucleonul cu sarcină elementară pozitivă (+1) este protonul iar cel cu sarcină nulă este neutronul. Aceasta derivă din transformările ce au loc în nucleul atomic, în urma cărora rezultă electroni de masă zero şi sarcină −1 şi pozitroni de masă zero şi sarcină +1:

$$\text{Proton } ({}^{1}_{+1}p) \rightarrow \text{Neutron } ({}^{1}_{0}n) + \text{Pozitron } ({}^{0}_{1}e)$$

$$\text{Neutron } ({}^{1}_{0}n) \rightarrow \text{Proton } ({}^{1}_{1}p) + \text{Electron } ({}^{0}_{-1}e)$$

Scanned with OKEN Scanner

Un nucleu atomic este definit de două numere:

● **Numărul atomic** Z numit și **număr de ordine** sau **număr protonic**, reprezintă numărul protonilor sau numărul sarcinilor pozitive elementare dintr-un nucleu atomic.

● **Numărul de masă** A sau **numărul nucleonic** reprezintă suma nucleonilor dintr-un nucleu atomic (protoni și neutroni) fiind foarte apropiat ca valoare de masa atomică a elementului.

Numărul neutronilor, N, dintr-un nucleu este $N = A - Z$, egal cu sau mai mare decît numărul protonilor, în afară de nucleul de hidrogen care este alcătuit dintr-un singur proton.

Numărul izotopic indică excesul de neutroni în raport cu protonii, într-un nucleu, și este dat de diferența $N - Z$.

Specia de atomi care are același număr atomic Z se numește element.

Numărul atomic Z se determină prin una din metodele următoare:

● cu ajutorul spectrelor de raze X: la majoritatea elementelor în stare solidă;

● cu ajutorul sistemului periodic al elementelor, pentru elemente în stare gazoasă, care nu dau combinații în stare solidă și spectre de raze X;

● cu ajutorul reacțiilor nucleare, pentru elementele grele.

IZOTOPII sînt specii de atomi care au același număr atomic Z dar numere de masă A diferite, din cauza numărului de neutroni diferit.

IZOTONII sînt specii de atomi ale căror nuclee au N identic și Z diferit. De ex., elementele $^{18}_{8}O$, $^{19}_{9}F$ și $^{20}_{10}Ne$, cu 10 neutroni în nuclee, sînt izotone.

IZOBARII sînt specii de atomi cu A identic și Z diferit. Elementele $^{32}_{14}Si$, $^{32}_{15}P$ și $^{32}_{16}S$ sînt izobare.

Izotopii diverselor specii nucleare se numesc **NUCLIZI**. Există circa 1400 nuclizi din care 300 stabili și restul radioactivi. Un nuclid are o stare fundamentală, cîteva stări metastabile și mai multe stări excitate, cu o viață mai scurtă decît 10^{-8}s.

Scanned with OKEN Scanner

Într-un nucleu, raportul dintre numărul protonilor și neutronilor variază numai în anumite limite. Numărul neutronilor este zero în nucleul de hidrogen, egal cu sau puțin mai mare decît numărul protonilor, în majoritatea nucleelor și mai mare decît al protonilor, crescînd cu Z, în nucleele mai grele.

În nucleu, nucleonii se află la distanțe foarte mici unii de alții, de ordinul a 10^{-15} m. Distanța dintre doi nucleoni se numește **rază nucleară** și are valoarea $r_0 \approx 1{,}3 \cdot 10^{-15}$ m. Raportul dintre numărul de masă (A) și cubul razei nucleului (R), A/R^3 este o constantă egală cu $1/r_0^3$. **Raza oricărui nucleu,** compus din A nucleoni, se poate calcula (Hofstadter) cu formula:

$$R \approx 1{,}3 \cdot 10^{-15} \cdot A^{1/3} \text{ metri}$$

Densitatea nucleului este enormă (10^{17} kg/m^3) și, pentru un nucleu compus din A nucleoni, rezultă din raportarea volumului la masa sa.

NATURA FORȚELOR NUCLEARE care ține strîns legați nucleonii între ei precum și modul de aranjare al acestora în nucleul atomic, nu sînt încă bine cunoscute. Protonii ar trebui să se respingă prin forțe coulombiene. La distanțele de 10^{-15} m, existente între nucleoni, sînt prezente forțe de atracție uriașe. Ele scad rapid în intensitate ajungînd ca la distanțe de numai 10^{-14} m să fie neglijabile. Pe de altă parte, la distanțe mai mari de $1{,}2 \cdot 10^{-15}$ m, între particulele nucleului, acționează forțe repulsive coulombiene puternice. Rezultă că, la suprafața sferică a nucleului atomic există o barieră de potențial care nu lasă să pătrundă în, sau să fie emise din nucleu, decît particule cu energii foarte mari. Această energie trebuie să depășească bariera de potențial; particula părăsește nucleul prin salt sau prin efect tunel.

Forțele nucleare de schimb între nucleoni sînt forțe de atracție puternice, pentru distanțe între aceștia de ordinul a $1{,}2 \cdot 10^{-15}$ m și forțe de repulsie puternice pentru distanțe mai mari de $1{,}2 \cdot 10^{-15}$ m sau mai mici de $0{,}6 \cdot 10^{-15}$ m.

Scanned with OKEN Scanner

Forţele de schimb între nucleoni se realizează prin schimbul unor particule mai grele denumite mezoni π a căror masă este de $(200 \div 300)m_e$, conform schemei următoare:

$$p \rightleftharpoons n + \pi^+ \qquad n \rightleftharpoons p + \pi^- \qquad p \rightleftharpoons p + \pi^0 \qquad n \rightleftharpoons n + \pi^0$$

4. IZOTOPI

Izotopii sînt atomi ai aceluiaşi element, deci cu acelaşi Z dar cu numărul de masă A diferit, adică cu numărul de nucleoni diferit.

Diversele specii nucleare (nuclizi) se notează folosind simbolurile elementelor, cărora li se ataşează, la cele patru colţuri, caracteristicile definitorii, de la caz la caz:

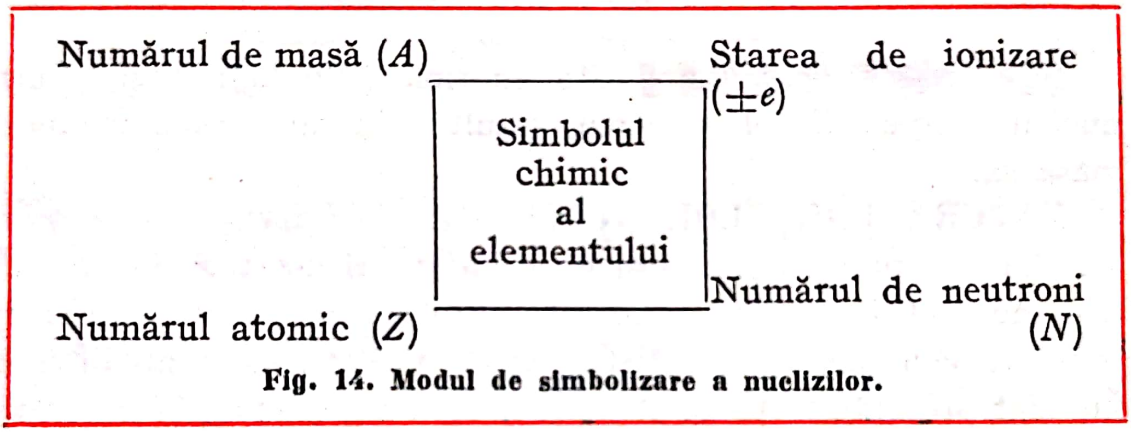


Fig. 14. Modul de simbolizare a nuclizilor.

Pentru atomii neutri este suficientă precizarea numerelor Z şi A. Spre ex., ${}^{12}_{6}C$ este specia atomică a elementului carbon care are în nucleu 12 nucleoni, din care 6 protoni şi $12 - 6 = 6$ neutroni.

Izotopii pot fi separaţi. Abundenţa lor se determină cu spectrografe sau spectrometre de masă.

Numai 21 elemente sînt monoizotopice, adică au nuclee atomice de o singură specie. Aproape toate au Z impar ca de ex.: ${}_{11}Na$, ${}_{55}Cs$, ${}_{4}Be$, ${}_{13}Al$, ${}_{15}P$, ${}_{33}As$, ${}_{83}Bi$, ${}_{9}F$, ${}_{53}I$, ${}_{79}Au$, ${}_{21}Sc$, ${}_{39}Y$, ${}_{25}Mn$, ${}_{76}Os$, ${}_{45}Rh$ etc.

Celelalte elemente din natură reprezintă amestecuri de izotopi, în proporţii riguros constante. Unele elemente uşoare (H, C, O etc.) se abat de la această regulă. Elementele cu Z par au un număr mai mare de izotopi, ca de ex.: ${}^{40}_{20}Ca$ 96,97%, ${}^{42}_{20}Ca$ 0,64%, ${}^{43}_{20}Ca$ 0,145%, ${}^{44}_{20}Ca$ 2,06%, ${}^{46}_{20}Ca$ 0,0033% şi ${}^{48}_{20}Ca$ 0,18%.

Scanned with OKEN Scanner

Izotopii unui element au aceleaşi proprietăţi chimice deoarece au aceeaşi configuraţie electronică. Interacţiunea nucleoni-electroni nu modifică semnificativ proprietăţile chimice decît în cazul diferenţelor de masă prea mari dintre izotopi, ca de ex., hidrogenul normal şi deuteriul, la care această diferenţă este de 100% ($^{1}_{1}H$ 99,985% şi $^{2}_{1}H$ sau $^{2}_{1}D$ 0,015 %).

Proprietăţile fizice ale izotopilor unui element diferă pe măsura creşterii deosebirilor dintre numerele de masă; la fel şi cele ale compuşilor. Astfel, punctele de fierbere (°K) ale izotopilor elementului hidrogen sînt: $^{1}_{1}H$ — 20,38° (H_2), $^{2}_{1}D$ — 23,6°(D_2)| şi $^{3}_{1}T$ — 24,9° (T_2) (H = hidrogen normal, D = deuteriu şi T = tritiu).

Micile diferenţe dintre proprietăţile izotopilor şi mai ales diferenţele de masă sînt folosite pentru separarea lor. În acest scop se folosesc metode ca: centrifugarea, distilarea moleculară, cromatografia în fază gazoasă, separarea electromagnetică, difuziunea termică şi gazoasă precum şi reacţiile chimice de schimb izotopic.

Izotopii sînt folosiţi ca „elemente trasoare" în „molecule marcate" la sinteze, la studierea compuşilor chimici, a structurilor şi a reacţiilor chimice şi biochimice.

5. MODELE NUCLEARE

Densitatea nucleelor tuturor atomilor este identică dacă este considerată ca media densităţii nucleonilor.

În mod real, densitatea unui nucleu scade exponenţial din centru spre periferie ajungînd aici la jumătate din valoare. Aceasta înseamnă că nucleul nu are o suprafaţă netă ci este mărginit de un nor difuz.

Există mai multe teorii (modele) care încearcă să explice structura nucleului atomic.

Teoria forţelor intranucleare| de atracţie se bazează pe delocalizarea sarcinilor pozitive pe toţi nucleonii, neputîndu-se face distincţie între protoni şi neutroni, ceea ce explică coeziunea dintre nucleoni. Forţele de coeziune sînt forţe de schimb deoarece nucleonii îşi modifică caracterul cu o frecvenţă de $10^{16} s^{-1}$. Tranziţia sarcinii pozi-

Scanned with OKEN Scanner

tive între nucleoni se realizează de către un nor mezonic. Mezonii au o sarcină electrică egală cu sarcina elementară iar denumirea lor derivă din faptul că au o masă intermediară între cea a electronului şi nucleonului.

Modelul nuclear cu nivele energetice presupune existenţa unor nivele discrete de energie în nucleu. Realizarea unor modificări în nucleu, necesită energii. Unele nuclee, cu un anumit număr de protoni şi neutroni, sînt foarte stabile şi abundente ; aceste numere se numesc numere magice deoarece au un rol deosebit în realizarea unor configuraţii nucleare stabile. Numerele magice sînt 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 şi se întîlnesc în nuclee stabile şi abundente ca de ex. nucleele izotopilor elementului calciu care au cîte 20 de protoni, ale elementului staniu, cu cîte 50 de protoni etc. În general nucleele captează, cu uşurinţă, neutroni ; nucleele izotone cu 50, 82 şi 126 neutroni absorb, greu, neutroni. Nucleele cu numere magice, fiind foarte stabile, au defecte de masă mari.

Alte modele ca **modelul nuclear al picăturii lichide** şi **modelul nuclear colectiv** îmbină modelele anterioare şi le adaugă noi caracteristici pentru a explica anumite proprietăţi ale nucleului.

6. PARTICULE ELEMENTARE

Particulele elementare sînt particule cu structură internă necunoscută care prin interacţiuni se transformă una în alta. Au proprietăţi generale ca masă, sarcină, spin, moment magnetic şi viaţă medie precum şi proprietăţi particulare ca paritate, izospin, stranietate, număr barionic, leptonic etc. Ele sînt componente ale atomilor, luminii etc.

Masa de repaus, m_0, se exprimă în kg (Sistem Internaţional = = unităţi SI), în raport cu masa de repaus a electronului (m_e), în a.m.u. (unităţi atomice de masă) şi în MeV (megaelectron-volţi) adică în energia corespunzătoare masei particulei şi duce la următoarea clasificare a particulelor elementare :

- **particule fără masă de repaus :** fotonul ;
- **particule uşoare (leptoni) :** electronul, miuonul şi neutrinul ;

Scanned with OKEN Scanner

- **particule grele (barioni)**: protonul, neutronul şi hiperonii;
- **particule cu masă intermediară (mezoni)**: pionii şi kaonii.

Masa de mişcare, m, sau masa relativistă este dată de relaţia lui Einstein, pentru particule care se deplasează cu viteze care tind către viteza luminii. Este mai mare decît masa de repaus.

Sarcina electrică, $\pm e$, este întotdeauna egală cu sarcina elementară, pozitivă sau negativă, sau nulă. Doar quarcii sînt particule ipotetice cu sarcină fracţionară.

Spinul, s, este definit de momentul cinetic al particulelor elementare. Are o singură valoare proprie, reprezentată de numărul cuantic s. Proiecţia spinului pe o axă, defineşte numărul cuantic de spin şi are valorile $\pm \frac{1}{2}$. Particulele cu **spin semiîntreg** (electroni, protoni şi neutroni) se numesc **fermioni** iar cele cu **spin întreg sau nul, bosoni.**

Momentul magnetic dipolar, μ, provine din spinul (s) al particulei de masă (m) şi sarcină (e). Proiectat pe o axă, este dat de relaţia

$$\mu = g \frac{e}{2m} s \frac{h}{2\pi},$$

unde g este factorul lui Landé. Pentru electron, acesta se numeşte magneton Procopiu-Bohr şi are valoarea

$$\mu_e = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9{,}27 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{A \cdot m^2}$$

Viaţa medie a particulelor elementare variază de la valori infinite, pentru particule stabile ca electroni, fotoni, protoni, pînă la 10^{-23} s, pentru aşa-zisele rezonanţe.

Paritatea, numerele leptonic şi barionic şi **stranietatea** sînt noţiuni cuantice.

Izospinul (spinul izotopic sau izobaric), T, indică numărul membrilor unei familii de particule elementare (N), cu proprietăţi şi mase asemănătoare dar cu sarcini diferite, ca de ex., nucleonii (protonul şi neutronul). Gruparea de particule este denumită multiplet de sarcină (singlet, dublet sau triplet).

Scanned with OKEN Scanner

Antiparticule

Sînt perechi ale particulelor, în ansambluri particulă-antiparticulă. Fotonul nu are antiparticulă. Antiparticulele au masă, spin şi viaţă medie, identice cu ale particulelor, restul caracteristicilor avînd aceeaşi valoare absolută dar semne contrare. Au acelaşi simbol cu particulele, barat însă deasupra, ca de ex.: $\bar{p}$ = antiproton, $\bar{n}$ = antineutron etc.

Particulele elementare pot participa la patru tipuri de interacţii, tari, slabe, electromagnetice şi gravitaţionale, guvernate de legi de conservare a sarcinii, energiei etc.

Particule fără masă de repaus

Reprezentant este fotonul γ. Toate radiaţiile electromagnetice, de la unde hertziene la radiaţii X şi γ sînt alcătuite din fotoni. Fotonii se nasc atunci cînd un electron revine pe un nivel energetic inferior, într-un atom excitat sau cînd un electron rapid este frînat lîngă un nucleu, în unele dezintegrări radioactive şi în unele reacţii nucleare.

Energia fotonului este $E = h\nu$; masa sa de mişcare, $m = h\frac{\nu}{c^2}$; impulsul, $p = h\frac{\nu}{c}$ iar lungimea de undă asociată, $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{c}{\nu}$.

Diferitele radiaţii au următoarele lungimi de undă şi energii:

Radiaţiile	λ(Å)(10^{-10}m)	Frecvenţe (Hz)	E(eV)	Denumirea domeniilor	
Cosmice	$10^{-5} - 10^{-3}$	$\sim > 10^{21}$	$\sim 10^{9}$	Radiaţii gama	
X extradure	$10^{-3} - 10^{-1}$	$\sim 10^{20}$	$\sim 10^{7}$	Röentgen	
X dure	$10^{-1} - 1$	$\sim 10^{19}$	$\sim 10^{5}$		
X moi	$1 - 10^{2}$	$\sim 10^{17}$	$\sim 10^{2}$		
Ultraviolete	$10^{2} - 4 \cdot 10^{3}$	$\sim 10^{16}$	$\sim 3{,}1$	Ultraviolet	Optic
Vizibile	$4 \cdot 10^{3} - 7 \cdot 10^{3}$	$\sim 10^{15}$	$\sim 1{,}8$	Vizibil	
Infraroşii	$7 \cdot 10^{3} - 10^{7}$	$\sim 10^{13}$	$\sim 10^{-2}$	Infraroşu	
Unde hertziene	$10^{7} - 3 \cdot 10^{14}$	$\sim < 10^{12}$	$\sim 4 \cdot 10^{-11}$	Microunde	Frecvenţe radio
				Unde scurte	
				Unde lungi	

Scanned with OKEN Scanner

Factori de transformare: $1\text{Å} = 10^{-8}$ cm; $1\ m\mu = 10^{-7}$ cm; $1\mu = 10^{-4}$ cm; 1 mm $= 10^{-1}$ cm.

Pe baza relaţiilor existente între energii (E), frecvenţe (ν) şi numere de undă, ca $E = h\nu$, $\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ şi $T = \frac{h}{k}$ (h = constanta lui Planck, k = constanta lui Boltzmann, c = viteza luminii şi T = temperatura absolută), între diversele unităţi de măsură ale acestora există relaţiile:

$1\ \text{cm}^{-1} = 2{,}99793 \cdot 10^{10}\ \text{s}^{-1}$ (Hz) $= 1{,}98618 \cdot 10^{-16}$ erg $= 1{,}23977 \cdot 10^{-4}$ eV $= 1{,}4388\,°\text{K} = 2{,}8584$ cal/mol.

Fotonii pot să dispară dacă sînt absorbiţi de o substanţă şi îi cedează energia sau dacă dau naştere perechii electron-pozitron ($\gamma \rightarrow e^- + e^+$). Nu ionizează moleculele deoarece nu au sarcină electrică; dacă au energii mari, o fac indirect, prin intermediul fotoelectronilor. Fotonul este şi particulă şi antiparticulă.

Particule uşoare (Leptoni)

Dintre acestea fac parte neutrinul, electronul, miuonul şi antiparticulele lor.

Neutrinii şi antineutrinii, ν şi $\bar{\nu}$, sînt electronici şi miuonici, apar masiv în reacţiile de fisiune nucleară, au sarcină şi masă de repaus nulă, spin opus şi provin din reacţia trecerii protonilor în neutroni, respectiv a unui neutron în proton:

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu$$
$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$$

Electronul şi pozitronul, e^- şi e^+, reprezintă un ansamblu particulă-antiparticulă. Electronul face parte integrantă din toţi atomii şi există în stare liberă în metale. Electroni liberi se obţin prin ionizarea atomilor cu particule ionizante, prin efecte termo- şi fotoelectrice, din dezintegrări radioactive şi din fotoni, ca pereche electron-pozitron.

Electronul este un fermion (spin 1/2). Ca şi celalalte particule elementare are caracter de corpuscul şi undă, producînd difracţie şi interferenţă. Lungimea de undă asociată este dată de relaţia lui Louis de Broglie, $\lambda = h/p$ (p = impulsul). Electronii sînt stabili.

Scanned with OKEN Scanner

Pozitronul există în radiaţii cosmice, în dezintegrări radioactive, în descărcări în gaze şi apare, în pereche cu electronul, din fotoni. Pozitronii sînt stabili dar interacţionează cu un electron, producînd doi fotoni γ. Aceasta este o dovadă că materia poate exista în două forme, substanţă şi cîmp (radiaţie), fiecare avînd masă şi energie.

Miuonul şi antimiuonul, μ^- şi μ^+, au masă mare (206,7 m_e), viaţă medie de $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ s, sînt fermioni şi se găsesc în radiaţii cosmice.

Atomul format dintr-un miuon pozitiv şi un electron, se numeşte **miuoniu.**

Miuonii sînt captaţi de nuclee, eliberîndu-se un neutrin.

Particule grele (Barioni)

Sînt reprezentaţi de nucleoni (protoni şi neutroni) şi antiparticulele lor, precum şi de hiperoni şi antihiperoni.

Protonul, p, este particula identică cu nucleul pozitiv al ^1_1H, denumită astfel de către Rutherford. El apare din impactul unor particule de mare energie (de ex., radiaţii α) cu nuclee atomice (de ex., O, N etc.) pe care le transformă în nuclee ale altor atomi:

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He\ (\alpha) \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H\ \text{(proton)}.$$

Are o sarcină electrică egală cu a electronului dar de semn pozitiv şi o masă de 1836 ori mai mare. Este un fermion (spin 1/2). Intră în componenţa tuturor atomilor, fiind scos din aceştia de către particule de mare energie.

Avînd sarcină electrică, poate fi accelerat la energii mari şi utilizat ca proiectil în reacţii nucleare, fiind capturat de nucleul bombardat şi provocînd astfel transmutaţii. Produce procese de ionizare.

Antiprotonul, apare în pereche cu protonul dar în contact cu acesta dispare, transformîndu-se, printr-un proces complex, în fotoni.

Neutronul, n, intră în componenţa nucleelor atomice (excepţie H). Rezultă din bombardarea nucleelor uşoare cu particule α sau accelerate, sub forma unui flux de radiaţii foarte pătrunzătoare, neutre din punct de vedere electric:

$$^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n$$

Scanned with OKEN Scanner

Neavînd sarcină electrică, nu produce ionizări, dar eliberează particule ionizante din nucleele bombardate.

Are masa de repaus egală cu 1838,6 m_e. Este un fermion de paritate pară (spin 1/2) şi deşi nu are sarcină, posedă un moment magnetic. În afara nucleului este radioactiv.

Pătrund uşor în nuclee, deoarece nu au sarcină, precizia loviriii ţintei fiind mai mare la neutroni cu energii (viteze) mai mici. De aceea, neutronii rapizi, obţinuţi în reactoare nucleare, sînt trecuţi prin straturi de apă, parafină sau grafit în care, ciocnindu-se cu atomii de hidrogen, îşi micşorează mult viteza, devenind neutroni lenţi sau termici. Se disting neutroni termici, lenţi şi rapizi, cu energii şi viteze corespunzătoare, de la 0,02 eV şi 2,2 km/s pînă la 10^4 eV şi 1200 km/s.

Fluxuri puternice de neutroni apar în fisiunile nucleare.

Antineutronul se anihilează în contact cu neutronul.

Particule intermediare (Mezoni)

Sînt reprezentate de mezonii π (pionii) şi mezonii k (kaonii). Au masa intermediară între cea a electronului şi a protonului : mezonii π^+, π^- şi π^0, 273,18 şi ultimii 264,2 m_e, kaonii 966,6 m_e iar hiperonii sînt cele mai grele particule, peste 2 000 m_e (mai mult decît nucleonii).

Au viaţă scurtă (10^{-8} — 10^{-14} s) şi se dezintegrează spontan, trecînd în alte particule.

Mezonii π şi kaonii ($\pm$) sînt bosoni de paritate impară şi respectiv, pară. Hiperonii sînt fermioni de paritate pară.

Kaonii şi hiperonii alcătuiesc grupul particulelor straniii deoarece au o comportare curioasă, deosebită de a celorlalte particule.

Mezonii apar în radiaţii cosmice iar mezonii π, în orice reacţie.

Rezonanţe

Sînt particule cu viaţă foarte scurtă (10^{-22} — 10^{-23} s), care iau naştere din interacţii puternice dintre mezoni şi nucleoni.

Scanned with OKEN Scanner

7. SUBSTANȚA ȘI ANTISUBSTANȚA

Substanţele sînt alcătuite din atomi constituiţi din protoni, neutroni şi electroni.

Antisubstanţele ar putea fi alcătuite din antiparticule, adică din antiatomi cu nuclee constituite din antiprotoni şi antineutroni, în jurul cărora să graviteze pozitroni. Datorită instabilităţii antiparticulelor, astăzi este încă imposibil să se realizeze antisubstanţă. Aceasta nu exclude însă posibilitatea ca ea să existe undeva în univers.

8. INTERACȚIA PARTICULELOR ELEMENTARE CU SUBSTANȚA

Interacţiile depind de natura, masa, energia şi sarcina electrică a particulelor elementare care străbat substanţa.

În drum spre nucleul atomic, o particulă interacţionează întîi cu electronii pe care îi excită sau ionizează şi apoi cu nucleele, producînd reacţii de împrăştiere sau nucleare. Traiectoria particulelor grele este puţin modificată de electroni.

Electronii, la traversarea învelişului electronic al unui atom, îşi pierd aproape toată energia şi suferă deviaţii puternice.

Fotonii interacţionează cu electronii atomilor şi produc efectul fotoelectric, Compton sau generează perechea electron-pozitron.

Neutronii interacţionează slab cu electronii şi puternic cu nucleele, deoarece nu au sarcină electrică ci doar un moment magnetic.

9. DETECTAREA PARTICULELOR ELEMENTARE

Metodele de detectare se bazează pe determinarea numărului de ionizări produse şi a distanţei parcurse într-un mediu dat. Particulele cu sarcină electrică ionizează direct mediul traversat iar cele fără sarcină produc particule ionizante (cu sarcină).

S-a constatat că particulele străbat o anumită distanţă în aer, producînd ionizări: electronii cu energie de 1 MeV, 5 m şi 30 000

Scanned with OKEN Scanner

ionizări (6 perechi de ioni pe 1 ml de aer), protonii, 30 cm şi 2750 ionizări pe 1 ml de aer iar particulele α, 8 cm şi produc 6 600 perechi de ioni. Fotonii γ produc indirect ionizări, prin electronii generaţi prin fenomenele descrise în subcapitolul precedent. Neutronii reacţionează cu nucleele din mediul traversat, producînd indirect ioni.

Metodele de detectare a particulelor elementare se pot clasifica în cîteva grupe.

Metode bazate pe ionizarea gazelor

Folosesc faptul că gazele cu o conductibilitate de $10^{-15}\Omega^{-1}m^{-1}$ devin bune conducătoare de electricitate, prin ionizare sub acţiunea unui flux de particule elementare. Electronii şi ionii produşi prin ionizare, sînt atraşi de cei doi electrozi ai camerei de ionizare, întreţinînd un curent electric înregistrat de un instrument de măsură, sub formă de impulsuri, datorită descărcării electrice în gaz.

Din această categorie se disting următoarele tipuri de contoare de particule:

- **Camera de ionizare** este utilizată la detectarea particulelor α, protonilor şi neutronilor.
- **Contoarele proporţionale** multiplică cu electroni secundari, ionizarea unui gaz de către un electron sau un foton.
- **Contoarele Geiger-Müller** înregistrează impulsuri a căror înălţime depinde de natura particulei, prin întreruperea descărcărilor continui la electrozi, care au loc în contor, la pătrunderea unei particule elementare, electrozii fiind alimentaţi cu o tensiune de 1000 V.

Metode bazate pe fenomene fizice în cristale

- **Contoarele cu cristal** au drept componentă principală un cristal foarte pur (diamant, clorură de argint), metalizat pe două feţe opuse,

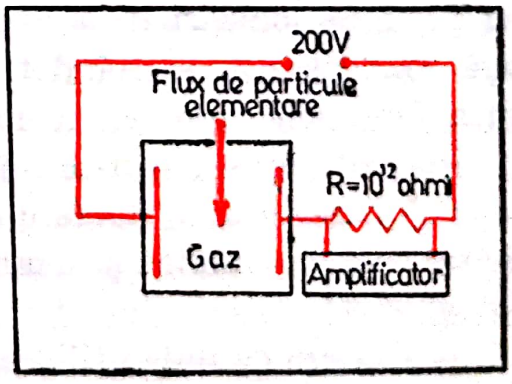


Fig. 15. — Cameră de ionizare

Scanned with OKEN Scanner

legate la cei doi poli ai unei surse de curent continuu. O particulă elementară care pătrunde între cele două feţe metalizate ale cristalului, ionizează atomii metalului trecînd electronii în banda de conducţie care apoi se îndreaptă spre polul pozitiv. Curentul electric astfel întreţinut este măsurat şi acesta depinde de natura particulei.

● **Contoarele de scintilaţie** se bazează pe emisiunea de fotoni $h\nu$, de o anumită lungime de undă, de către atomii unui cristal care revin la starea normală, după excitarea lor de către un flux de particule elementare. Efectul luminos este captat şi multiplicat de către celule fotoelectrice, denumite fotomultiplicatori. Substanţele scintilatoare utilizate, solide, lichide sau gazoase, sînt sulfura de zinc, antracenul, toluenul şi altele.

● **Contoarele Cerenkov** se bazează pe efectul cu acelaşi nume care constă din faptul că o particulă cu energie mare, în deplasarea ei într-un cristal, produce o radiaţie luminoasă care poate fi detectată cu un fotomultiplicator.

Metode bazate pe condensarea vaporilor

● **Camera cu ceaţă** este cea mai utilizată pentru detectarea particulelor elementare. Constă dintr-un cilindru cu piston care limitează o cameră în care sînt vapori de apă sau alcool, suprasaturaţi. Prin detenta realizată la deplasarea pistonului, vaporii condensează selectiv, în funcţie de gradul de detentă, fie pe impurităţi, fie pe ioni pozitivi, fie pe cei negativi. Ionii formaţi sînt atraşi de electrozii din camera cu ceaţă astfel încît la o nouă detentă nu se mai formează ceaţă. Dacă acum pătrunde o particulă elementară încărcată electric, ea produce ionizări de-a lungul traiectoriei parcurse iar vaporii de apă condensează, marcînd traiectoria particulei. Aceasta se observă prin ferestrele camerei de ionizare.

Plasînd camera într-un cîmp magnetic, particulele elementare cu sarcină descriu arce de cerc din a căror curbură se poate determina masa, energia cinetică şi semnul sarcinii acestora. Traiectoria poate fi fotografiată.

● **Camera cu bule** utilizează faptul că vaporii unui lichid (propan, hidrogen lichid) supraîncălzit, se depun pe ionii generaţi de o particulă

Scanned with OKEN Scanner

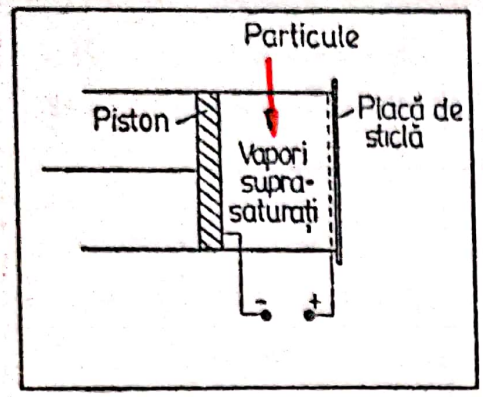


Fig. 16. — Cameră cu ceață

elementară care în mișcarea ei, lasă o traiectorie vizibilă care poate fi fotografiată și influențată de un cîmp magnetic.

Detectoare fotografice

Se bazează pe faptul că, o particulă elementară lasă în emulsia unei plăci fotografice o dîră, deoarece eliberează electroni din aceasta.

10. ACCELERATOARE DE PARTICULE

Sînt necesare pentru a realiza reacții nucleare de către particule elementare cu energii mari. Accelerarea particulelor este produsă de către cîmpuri electrice intense iar curbarea traiectoriilor, de către cîmpuri magnetice constante.

Acceleratoarele directe sînt liniare, particulele urmînd o traiectorie rectilinie, într-un tub cu electrozi alimentați de un generator de curent continuu cum este generatorul Van der Graaf.

Acceleratoarele de inducție accelerează electroni prin inducție electromagnetică. Din această categorie face parte **betatronul** care funcționează ca un transformator al cărui secundar este o spiră în scurtcircuit, construită dintr-un tor vidat în care electronii mișcîndu-se pe orbite de rază constantă sînt accelerați la energii mari. Deci betatronul este un accelerator de inducție ciclic.

Acceleratoarele rezonante ciclice realizează accelerarea particulelor prin trecerea acestora, de mai multe ori, prin aceeași tensiune accelerătoare, produsă de un sistem de electrozi alimentați cu tensiune de înaltă frecvență. Traiectoria particulelor este circulară sau spirală. Este obligatorie sincronizarea dintre semiperioada tensiunii accelerătoare și intervalul de timp dintre două treceri succesive ale particulelor printr-un punct al spațiului de accelerare. Aici se includ **ciclotroanele** care în cazul cînd utilizează variația periodică a frecvenței de alimentare, se numesc **ciclotroane cu frecvență modulată, sincrociclotroane** sau

Scanned with OKEN Scanner

CARACTERISTICI ALE CÎTORVA PARTICULE ELEMENTARE

Clasa	Subclasa		Particula	Masa			Sarcina		Spinul h	Raza		Viața medie s
				kg	a.m.u.	m_e	c	e		m	Å	
Fermioni	Leptoni		Neutrin	—	—	0	—	0	1/2	—	—	∞
			Electron	$9{,}1 \cdot 10^{-31}$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	1	$-1{,}6 \cdot 10^{-19}$	-1	1/2	$1{,}4 \cdot 10^{-15}$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	∞
			Miuon	—	—	206,7	—	-1	1/2	—	—	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
	Barioni	Nucleoni	Proton	$1{,}6722 \cdot 10^{-27}$	1,00735	1836,12	$+1{,}6 \cdot 10^{-19}$	$+1$	1/2	$2 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-5}$	∞
			Neutron	$1{,}6745 \cdot 10^{-27}$	1,00875	1838,65	0	0	1/2	$2 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}01 \cdot 10^{3}$
		Hiperoni	Lambda	—	—	2182,8	—	0	1/2	—	—	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$
			Sigma	—	—	>2327	—	$\pm 1{,}0$	1/2	—	—	$10^{-10}\ 10^{-15}$
			Xi	—	—	>2566	—	$-1{,}0$	1/2	—	—	10^{-10}
Bosoni			Foton	0	0	0	0	0	1	—	—	∞
	Mezoni	Pioni	Mezon pi	—	—	>264	—	$\pm 1{,}0$	0	—	—	$10^{-8}\ 10^{-16}$
		Kaoni	Mezon K	—	—	>966	—	$+1{,}0$	0	—	—	$10^{-7}\ 10^{-10}$

Scanned with OKEN Scanner

fazotroane, atunci cînd folosesc variaţia periodică a cîmpului de inducţie magnetică, se numesc **sincrotroane** iar cînd folosesc ambele metode, se numesc **sincrofazotroane**.

CONCLUZII:

1) Din studierea radiaţiilor elementelor radioactive şi a fenomenelor produse de acestea s-a dovedit că atomul are o structură lacunară, fiind compus dintr-un nucleu mic şi greu, aproape cît întregul atom, încărcat pozitiv, şi din electroni mici, uşori şi încărcaţi negativ, care se rotesc în jurul nucleului.

2) Nucleele atomice sînt compuse din protoni şi neutroni (nucleoni), într-un raport care variază de la un element la altul.

3) Nucleele sînt definite de numărul atomic Z şi numărul de masă A.

4) Numărul atomic Z este propriu unui element.

5) Numerele: atomic Z, de masă A, şi de neutroni N, caracterizează specii de atomi izotope, izotone şi izobare.

6) Densitatea nucleelor este enormă (10^{17} kg/m^3).

7) Forţele de coeziune ale nucleonilor sînt forţe de schimb, puternice.

8) Majoritatea elementelor sînt amestecuri de izotopi, cu aceleaşi proprietăţi chimice şi cu proprietăţi fizice uşor diferenţiate.

9) Structura atomului poate fi redată de cîteva modele nucleare.

10) Particulele elementare sînt componente ale atomilor, luminii etc. fiind caracterizate prin proprietăţi generale şi particulare şi se pot clasifica în funcţie de masa de repaus. Aproape tuturor particulelor elementare le corespund antiparticule.

11) Substanţele sînt alcătuite din atomi. Ipotetic, ar putea exista şi antisubstanţă compusă din antiatomi.

12) Între particulele elementare şi substanţă pot exista interacţiuni diferite.

13) Particulele elementare pot fi detectate, calitativ şi cantitativ, cu ajutorul contoarelor de diverse tipuri.

14) Acceleratoarele de particule servesc la obţinerea particulelor elementare cu energii mari, din particule lente, necesare realizării unor reacţii nucleare controlate.

Scanned with OKEN Scanner

Învelișul electronic al atomilor

1. STRUCTURA LACUNARĂ A ATOMULUI

Informații asupra structurii lacunare a atomului au fost culese din constatarea că razele catodice și radiațiile α trec prin gaze și foițe metalice subțiri, fără să sufere deviații prea mari.

S-a tras concluzia că atomul poate fi comparat cu o sferă goală care are 10^{-12} din volumul său umplut cu particule materiale și anume, un nucleu, în centru, cu un diametru de cca $1 \cdot 10^{-14}$ m și un înveliș de electroni, cu un diametru, fiecare, de cca $1 \cdot 10^{-15}$ m, la o distanță de aproximativ 10^{-5} m de nucleu, adică de cel puțin 10000 de ori mai mare decît diametrul acestuia. Atomul ar putea fi comparat cu o sferă cu un diametru de 100 m, care are în centru un nucleu ca o bilă grea cu diametrul de 1 cm, în jurul căreia gravitează firicele sferice, de aproape 2000 de ori mai ușoare decît bila din centru și cu diametrul de 1 mm.

Informații despre structura învelișului electronic al atomilor se obțin din comportarea chimică a acestora, deoarece în fenomenele chimice nu se modifică nucleele ci învelișurile electronice și din fenomenele care evidențiază stările energetice ale atomilor, adică ale electronilor săi.

2. EXCITAREA ȘI IONIZAREA ATOMILOR. SPECTRE ATOMICE

Stările energetice ale atomilor se pun în evidență prin excitare cu particule materiale cu energii suficient de mari (particule α, electroni, neutroni, atomi neutri etc.), prin excitare termică, adică prin ciocnirea cu un atom vecin agitat termic și prin excitare optică în care partenerul incident este fotonul.

Scanned with OKEN Scanner

Într-un atom excitat electronii ocupă nivele energetice superioare după care, la revenire pe un nivel energetic inferior, emit energia de excitare sub forma unei radiații electromagnetice.

Substanțele compacte, incandescente, emit un **spectru continuu** care cuprinde toate lungimile de undă posibile. Lumina emisă de acestea, analizată la un **spectroscop**, apare compusă dintr-o succesiune continuă de culori, ca un curcubeu. **Spectrul de emisie** obținut poate fi fotografiat de către **spectrografe** sau înregistrat pe diagrame, sub formă de frecvențe sau intensități ale lungimilor de undă prezente, de către **spectrofotometre.**

Prin descărcări electrice în gaze rarefiate sau prin volatilizarea diverselor combinații, în flacără, se realizează excitarea atomilor care emit o lumină al cărei spectru este compus din puține linii luminoase și se numește **spectru de linii.** Dacă gazul care emite lumina este format din molecule, se obține un **spectru de benzi**, fiecare bandă fiind continuă sau alcătuită din linii foarte apropiate.

Prin trecerea luminii emise de o sursă cu spectru continuu printr-o substanță care absoarbe unele lungimi de undă, se obține un **spectru de absorbție,** cu linii sau benzi întunecate pe un fond luminos. De ex., spectrul soarelui apare brăzdat de linii negre (Fraunhofer), datorită absorbției luminii de către atomii care înconjoară soarele.

Spectrele de linii sînt **spectre atomice .** Ele sînt caracteristice fiecărui atom și sînt alcătuite din ansambluri de linii spectrale emise de atomul izolat sau în amestec cu alții.

Spectrul optic al unui atom este determinat de salturile energetice ale electronilor săi de valență (electronilor optici), din păturile exterioare ale atomului. Revenind pe nivele energetice inferioare, permise, electronii emit radiații de diferite frecvențe, în conformitate cu relația,

$$E_{\text{superior}} - E_{\text{inferior}} = h\nu$$

Spectrul de raze X al unui atom se datorește tranzițiilor energetice efectuate de către electronii de pe nivelele inferioare ale atomului.

Scanned with OKEN Scanner

Ansamblul de linii spectrale emise de un atom se poate grupa în serii spectrale. Către limita seriei spectrale, liniile se apropie una de alta iar intensitatea lor descreşte.

Energiile de ionizare şi spectrele electronice depind periodic de numărul atomic Z şi au permis alcătuirea configuraţiei electronice, în straturi, a atomilor elementelor.

3. POTENŢIALE CRITICE

Excitarea unui atom poate fi realizată de către electroni cu energii cinetice suficient de mari. Franck şi Hertz (1912) au folosit în acest scop un dispozitiv asemănător cu o lampă triodă. Electronii emişi de filamentul incandescent sînt atraşi de grilă şi accelerați de diferenţa de potenţial reglabilă filament/grilă (V), astfel încît energia lor cinetică este dată de relaţia $\frac{mv^2}{2} = eV$ (m, e şi v sînt masa, sarcina şi viteza electronului). Electronii sînt captaţi de placă abia peste o anumită valoare a lui V. Cînd au o energie suficient de mare, o cedează atomilor gazului, care se excită, ridicîndu-şi un electron propriu pe un nivel energetic superior. Electronii incidenţi sînt captaţi total de grilă şi se constată o scădere bruscă a curentului din circuitul plăcii. Fenomenul se repetă pentru anumite potenţiale din ce în ce mai

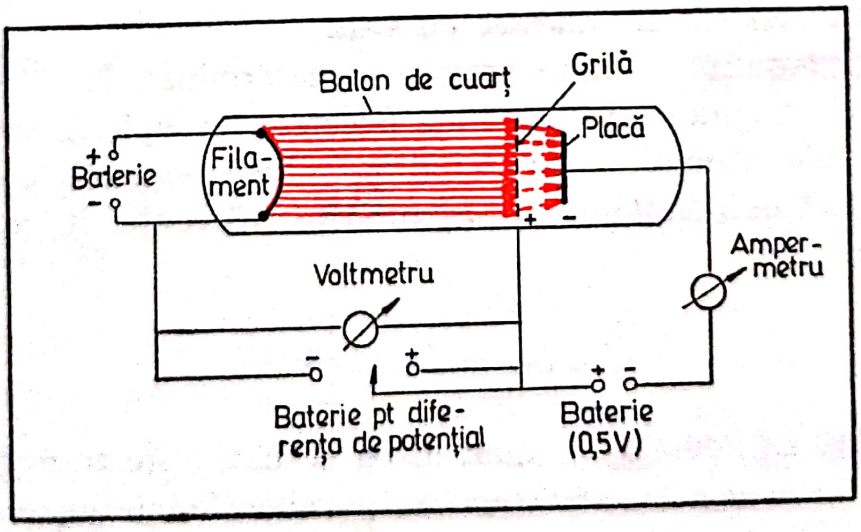


Fig. 17. — Dispozitiv pentru determinarea potenţialelor critice

Scanned with OKEN Scanner

mari. La potențiale mari de accelerare a electronilor de excitare, atomii gazului își pierd unul din electronii proprii, adică se ionizează. Potențialul accelerator înregistrat în acest moment se numește **potențial de ionizare** și îi corespunde o **energie de ionizare**. Potențialele de excitare și ionizare ale unui atom se numesc **potențiale critice**. Atomii excitați pot reveni la normal emițînd radiația de rezonanță care, înregistrată de un spectroscop, duce la obținerea spectrului lor de linii. Emisia unor cuante de lumină de energii bine determinate, $\varepsilon = h\nu$, duce la concluzia că un atom are numai stări energetice bine determinate. Electronii sînt așezați, în jurul nucleului, pe anumite orbite a căror energie crește cu îndepărtarea de nucleu a acestora și care este dată de frecvența liniilor spectrale,

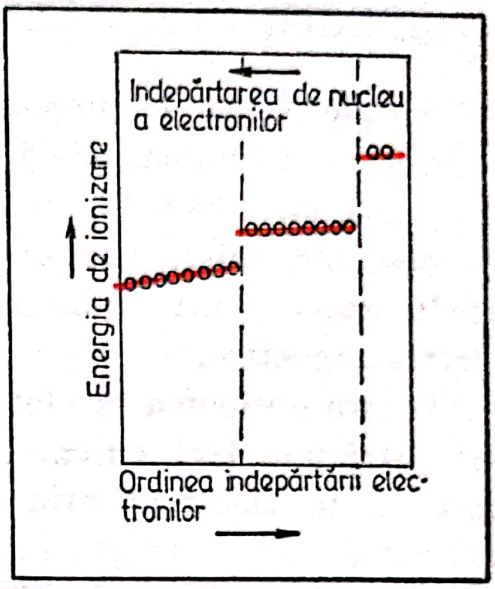


Fig. 18. — Variația energiilor de ionizare

$$E = 12397/\nu,\ \text{eV}$$

Formula derivă din convertirea energiilor:

Energia electrostatică $(eV) \rightarrow$ Energie cinetică $\left(\frac{mv^2}{2}\right) \rightarrow$ Energie radiantă $(h\nu)$.

În modul descris, pot fi îndepărtați toți electronii unui atom, utilizînd energii de ionizare tot mai mari, datorită creșterii sarcinii nucleare corespunzătoare fiecărui electron rămas. Creșterea energiei este continuă pentru grupuri de 8 electroni și un ultim grup de 2 electroni și este bruscă între grupuri.

Corespunzător fiecărui electron îndepărtat, un atom va avea mai multe energii de ionizare. Cele mai mici energii de ionizare le au metalele alcaline iar cele mai mari le au gazele nobile.

Deci, electronii din învelișul electronic al unui atom se împart în grupe diferite prin energia lor.

Scanned with OKEN Scanner

4. SPECTRE DE RAZE X ALE ATOMILOR

Razele X sau Roentgen sînt radiaţii electromagnetice, de aceeaşi natură ca şi lumina, adică de tipul fluxului fotonic, dar de lungimi de undă mai mici (0,1—1Å). Ele produc iluminarea substanţelor fluorescente, ionizează gazele, înnegresc emulsiile fotografice, trec prin medii opace pentru lumina obişnuită şi nu sînt deviate de cîmpuri electromagnetice.

Pentru obţinerea razelor X se întrebuinţează tuburi cu vid înaintat (10^{-5} mm Hg), cu catodul sub forma unui filament incandescent care emite electroni prin efectul termoionic şi un anod numit şi anticatod care serveşte la accelerarea electronilor emişi de catod. Anticatodul este confecţionat din elementul al cărui spectru X se urmăreşte a fi obţinut. Electronii emişi de filamentul incandescent, accelerați de diferenţa de potenţial dintre electrozi, bombardează anticatodul care emite radiaţia X. Aceasta este analizată cu un cristal, obţinîndu-se spectrul de raze X, sub forma unor linii care se pot grupa în serii spectrale.

Seriile de linii spectrale sînt denumite K, L, M, N, O şi P, liniile unei serii, în ordinea crescătoare a frecvenţelor, α, β, γ, δ etc., iar fiecare linie fină din grupele de linii fine care alcătuiesc liniile seriilor, α_1, α_2, sau β_1, β_2, ... etc.

Elementele solide cu număr atomic $Z > 11$, dau uşor spectre X; celelalte elemente dau spectre de fluorescenţă, prin iradiere cu raze X, identice ca frecvenţă cu spectrele lor de emisie X. Spectrele elementelor cu $Z = 11—29$ conţin numai seria K; celelalte serii apar, pe rînd, cu creşterea numărului atomic.

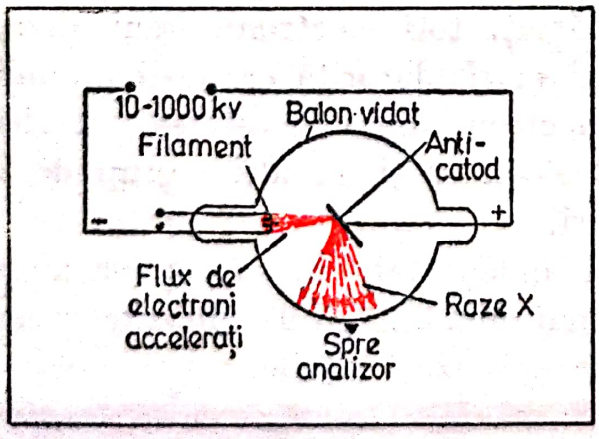


Fig. 19. — Instalaţie de raze X

Spectrele X continui, necaracteristice materialului anticatodului, provin de la electronii accelerați, frînați în apropierea nucleului. Spectrele X discontinui, de linii, caracteristice materialului anticatodu-

Scanned with OKEN Scanner

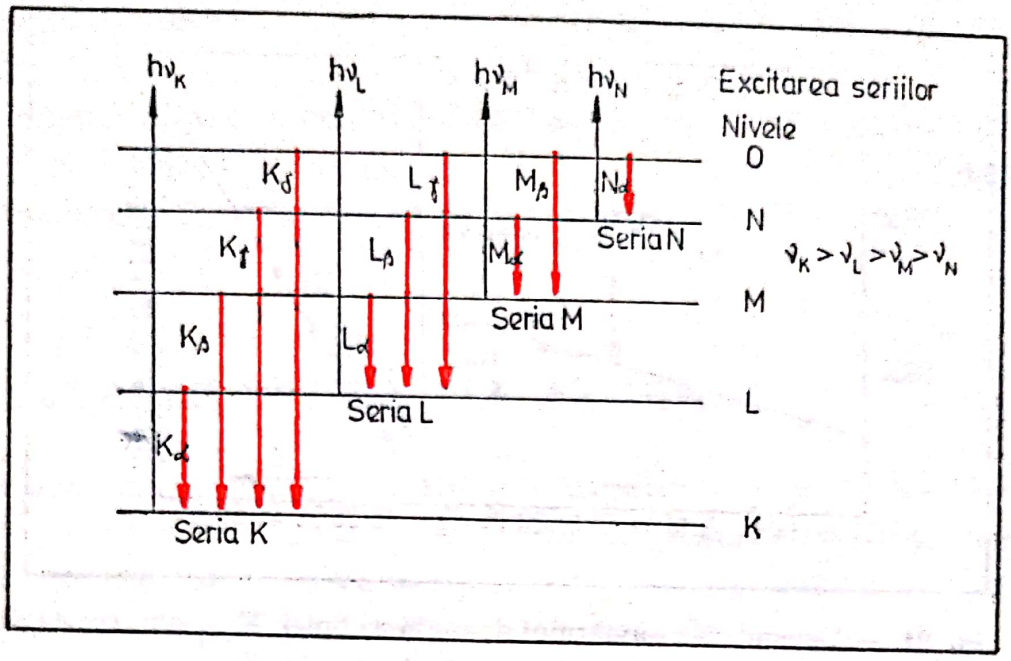


Fig. 20. — Serii spectrale de raze X

lui şi deci fiecărui element, sînt determinate de tranziţiile energetice ale electronilor profunzi din atomii anticatodului.

Naşterea radiaţiei X a unui element se datoreşte pătrunderii unui electron cu energie mare, în straturile cele mai adînci de electroni ale unui atom, din care expulzează un electron. Nivelul rămas vacant este ocupat imediat de un electron dintr-un nivel energetic superior şi se emite o cuantă X; în spectrul X apar toate liniile nivelului care se ocupă.

Spectrele X sînt relativ simple şi conţin puţine linii. Seria K a unui element are două linii mai evidente, K_α şi K_β, alcătuite din dubletele K_{α_1} şi K_{α_2}, respectiv K_{β_1} şi K_{β_2}.

Spectrele tuturor elementelor se aseamănă între ele fiind compuse din aceleaşi serii şi linii. Liniile spectrului unui element comparativ cu cele ale elementului precedent, sînt deplasate spre o frecvenţă mai mare. Frecvenţa unei linii (de ex. K_{α_1}), creşte proporţional cu numărul de ordine, variind monoton, neperiodic.

Moseley a stabilit că, la elementele cu $Z > 10$, rădăcina pătrată a frecvenţei ν sau a numărului de undă ν', variază liniar cu numărul atomic Z:

$$\sqrt{\nu'} = \sqrt{A}(Z - z)$$

Scanned with OKEN Scanner

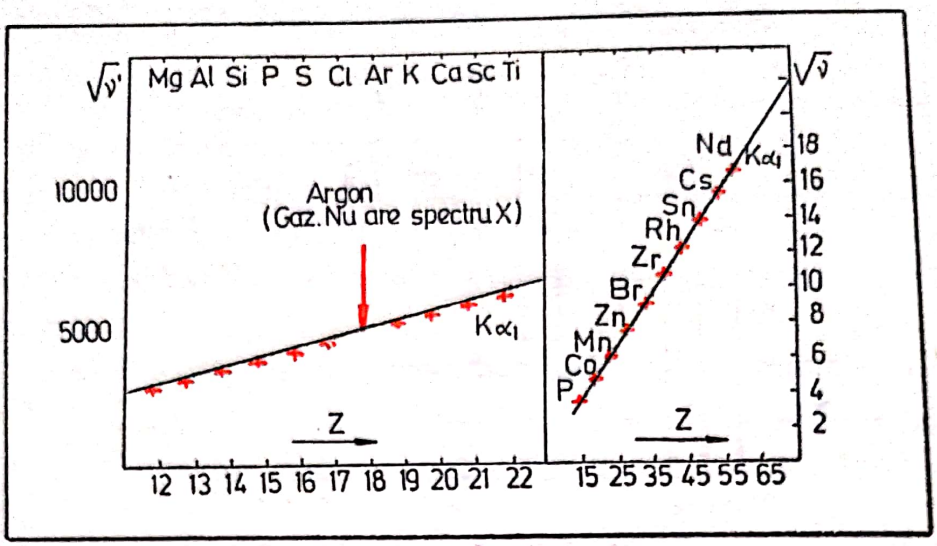


Fig. 21. — Dependența numărului de undă a liniei K_{α_1}, din spectrul de raze X, de numărul atomic Z

în care, $\nu' = \frac{\nu}{c}$ (c = viteza luminii), A = constantă de proporționalitate pentru toate seriile spectrului, Z = numărul atomic al elementului și z = constanta de ecranare care ține cont de numărul electronilor interpuși între nucleu și nivelul de energie pe care se află electronul considerat.

Spectrele de raze X au permis atribuirea unui număr atomic Z pentru fiecare element și stabilirea unei ordine riguroase a elementelor.

Frecvențele limitelor de serie din spectrele de raze X sînt în următoarele raporturi:

$$\nu_K : \nu_L : \nu_M : \nu_N = \frac{1}{1^2} : \frac{1}{2^2} : \frac{1}{3^2} : \frac{1}{4^2} .$$

Liniile spectrelor de raze X corespund unor lungimi de undă care sînt date de relația:

$$1/\lambda = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)(Z - z)^2$$

unde, R = constanta lui Rydberg ($1{,}09677 \cdot 10^5$ cm^{-1}, pentru hidrogen), $n_1 = 1, 2, 3$ etc. și $n_2 = n_1 + 1$, $n_1 + 2$ etc., sînt numere cuantice, corespunzătoare unei grupe de electroni situați pe același nivel ener-

Scanned with OKEN Scanner

getic în atom şi care contribuie la formarea seriilor spectrale (K, L, M, N etc.),

Spectrele de raze X confirmă faptul că electronii interiori ai atomilor formează pături analoage şi că numai proprietăţile determinate de electronii periferici prezintă periodicitate. Ele dau informaţii despre structura atomului.

5. SPECTRELE OPTICE ALE ATOMILOR

Atomul de hidrogen are un singur electron şi prezintă cel mai simplu spectru optic. Liniile spectrului său, caracterizate prin anumite lungimi de undă sau frecvenţe, pot fi grupate în cîteva serii spectrale şi calculate cu ajutorul următoarelor formule:

Seria Lyman (ultraviolet)	$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, m^{-1}; $n = 2, 3, 4, 5, \ldots$
Seria Balmer (vizibil)	$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, m^{-1}; $n = 3, 4, 5, 6, \ldots$
Seria Paschen-Ritz (infraroşu)	$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, m^{-1}; $n = 4, 5, 6, 7, \ldots$
Seria Brackett (infraroşu)	$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, m^{-1}; $n = 5, 6, 7, 8, \ldots$
Seria Pfund (infraroşu)	$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, m^{-1}; $n = 6, 7, 8, 9, \ldots$
Seria Humphreys (infraroşu)	$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{6^2} - \frac{1}{n^2}\right)$, m^{-1}; $n = 7, 8, 9, \ldots$

Pentru oricare serie din spectrul hidrogenului, ecuaţia generală este:

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)} \qquad \left(\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \nu'\right)$$

în care, R este constanta lui Rydberg iar $n_1 = 1, 2, 3$ etc. şi $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2$ etc., sînt numere adimensionale.

În cadrul fiecărei serii, n_1 este constant iar termenul R/n_1^2 se numeşte termen constant ; n_2 este variabil şi R/n_2^2 se numeşte termen curent . Ambilor li se spune termeni spectrali. Pentru $n =$

Scanned with OKEN Scanner

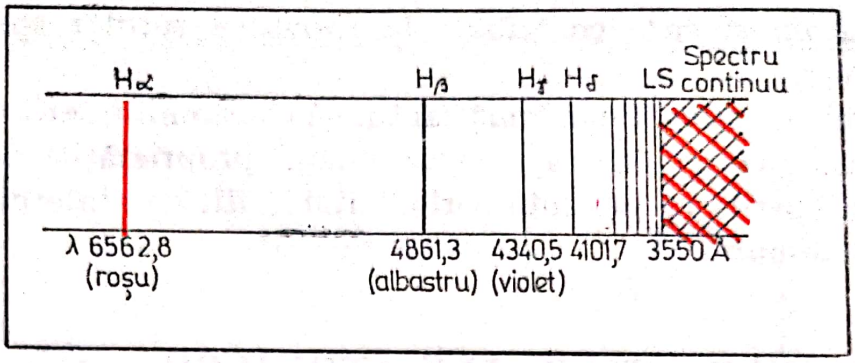


Fig. 22. — Cîteva din cele 40 de linii ale seriei Balmer din spectrul optic al atomului de hidrogen

$= \infty$, o serie converge către limita sa. Dacă atomul absoarbe energie, corespunzător nivelului $n = \infty$, el expulzează un electron şi se ionizează.

Conform principiului combinării al lui Ritz, diferenţa dintre numerele de undă a două linii spectrale dintr-o serie, reprezintă numărul de undă al unei linii dintr-o altă serie spectrală. Numărul de undă al unei linii este dat de diferenţa a doi termeni constanţi. De ex., pentru liniile K_{α_1} din seriile Lyman, Balmer şi Brackett, se obţine:

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) = \frac{3}{4}R,\ \mathrm{m}^{-1};\quad \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{1}{7{,}2}R,\ \mathrm{m}^{-1};$$

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{5^2}\right) = \frac{9}{400}R,\ \mathrm{m}^{-1}.$$

Relaţii şi constatări asemănătoare, însă mult mai complexe, se întîlnesc la spectrele tuturor atomilor. O apropiere mai mare de atomul de hidrogen se constată la metalele alcaline, care au tot un electron de valenţă şi la unii ioni hidrogenoizi ca He^+, Li^{2+}, Be^{3+} etc.

Spectrele optice ale elementelor din aceeaşi grupă a sistemului periodic al elementelor sînt foarte asemănătoare între ele şi diferite de ale elementelor din alte grupe. **Spectrele optice sînt proprietăţi periodice, discontinui ale elementelor.** Ele sînt produse de straturile exterioare, periferice de electroni ale atomilor şi denotă variaţii periodice în construcţia acestora. Cu ajutorul lor se obţin informaţii despre nivelele exterioare, care se pot ocupa cu electroni, la excitarea atomilor.

Scanned with OKEN Scanner

Seriile spectrale din spectrele optice iau naştere prin emisia unor cuante de energie de către electronii care efectuează tranziţii electronice între două nivele de energie permise ale unui atom excitat. Ele se aseamănă cu seriile spectrelor de raze X.

Pentru a se excita, un atom poate absorbi numai cuante de energie de anumite valori, permise, corespunzătoare energiei nivelului pe care este plasat electronul considerat, în jurul nucleului atomic. Aceste nivele energetice se notează cu $n = 1, 2, 3, 4$ etc. şi se numesc numere cuantice.

Nivelul cu energia cea mai joasă este cel cu $n = 1$; un electron în această stare se spune că este în starea fundamentală. La absorbţia cuantei corespunzătoare de energie electronul este ridicat pe un nivel superior permis, cu n şi energie mai mare, rămînînd în această stare circa 10^{-8} s, după care revine pe nivelul iniţial sau pe altul intermediar permis. Starea atomului pe perioada în care un electron ocupă un nivel energetic superior, ca mai sus, dezavantajoasă pentru atom din punct de vedere energetic, se numeşte *stare excitată*.

CONCLUZII:

1) Informaţii asupra învelişului electronic al atomilor se obţin, în special, din potenţialele critice, spectrele de raze X şi spectrele optice.
2) Învelişul de electroni al atomilor este alcătuit din straturi diferite ca energie.
3) Energia electronilor dintr-un strat este determinată de un număr cuantic n; altfel spus, energia atomului este cuantificată.
4) Straturile se completează progresiv, cu creşterea numărului atomic Z, începînd cu stratul K, care în cazul atomului de hidrogen conţine un singur electron.

Scanned with OKEN Scanner

Modele atomice

1. IMPORTANȚA MODELELOR ATOMICE

Multitudinea datelor experimentale acumulate pînă la începutul secolului nostru au dus la concluzia că atomul este alcătuit din particule materiale cu sarcini pozitive și negative, astfel încît în ansamblu el este neutru din punct de vedere electric.

Necesitatea explicării faptelor experimentale și a prevederii altora noi, au impus elaborarea unor modele ale atomului. Acestea trebuiau să realizeze o imagine concretă despre forma atomului, despre nucleu și dispunerea electronilor pe nivele permise de energie și să facă posibilă determinarea cantitativă, matematică, a tuturor caracteristicilor atomului.

Modelele atomice propuse s-au înlocuit succesiv unele pe altele, pentru a corespunde noilor fapte experimentale.

2. MODELUL STATIC AL LUI J. J. THOMSON

A urmat descoperirii electronilor.

Potrivit acestui model, atomul este o sferă umplută uniform cu sarcini pozitive, în care electronii sînt fixați elastic, în poziții care să le asigure depărtarea maximă unii de alții, deoarece se resping. Modelul nu explică distribuirea sarcinilor pozitive fără ca să se respingă și de asemenea, nu poate da răspuns la majoritatea faptelor experimentale. El a fost părăsit.

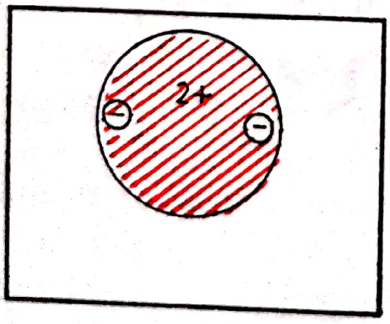


Fig. 23. — Modelul static al atomului cu $Z = 2$

3. MODELUL DINAMIC AL LUI PERRIN, LENARD ȘI NAGAOKA

Atomul are sarcinile pozitive concentrate într-un nucleu în jurul căruia se rotesc electronii, purtătorii sarcinilor

negative. Deoarece potrivit electrodinamicii clasice, electronii în mişcare trebuiau să piardă energie şi în final să se prăbuşească pe nucleu, modelul a fost reconsiderat abia cîţiva ani mai tîrziu de către Rutherford.

4. MODELUL PLANETAR AL LUI RUTHERFORD

Se referă la atomul de hidrogen. Modelul este analog celui solar, sarcinile echilibrîndu-se dinamic, astfel încît forţele centrifugă şi de atracţie gravitaţională, care acţionează asupra electronului în mişcare, pe o orbită circulară, circumscrisă nucleului pozitiv, să se anuleze reciproc. Modelul ţine cont de structura lacunară a atomului, dovedită cu ajutorul difuziei particulelor α. Deoarece electronul se mişcă pe o orbită circulară, conform electrodinamicii clasice, el va emite continuu o radiaţie electromagnetică (cu spectru continuu). În acest mod energia lui se va micşora treptat ducînd la căderea sa pe nucleu.

Experienţa arată însă, că atomul este un sistem stabil şi în starea fundamentală nu emite radiaţii. Astfel, s-a ajuns la un impas de nerezolvat prin prisma fizicii clasice.

5. MODELUL CUANTIFICAT AL LUI BOHR

Niels Bohr a adoptat modelul atomic al lui Rutherford. Ţinînd cont de teoria cuantelor de energie a lui Planck şi de faptul că emisia spectrelor atomice de linii se datoreşte absorbţiei şi emisiei discontinui a energiei, de către atomi, pentru anumite valori permise, a formulat două postulate. Acestea contrazic, în unele privinţe, electrodinamica clasică şi dau răspuns, cu deosebită precizie, unor fapte experimentale, cum ar fi existenţa nivelelor de energie spectrale, în atomul de hidrogen şi în atomii hidrogenoizi.

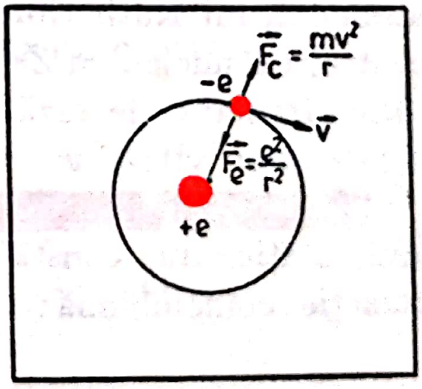


Fig. 24. — Modelul lui Rutherford al atomului de hidrogen

Postulatele lui Bohr sînt următoarele:

- Electronul, în atom, se poate mişca, fără să emită radiaţii, numai pe anumite

orbite permise, circulare, staţionare. În aceste stări staţionare, atomii posedă energii care formează un şir discret, care asigură atomilor o deosebită stabilitate. Altfel spus, aceste stări (orbite) sînt **cuantificate** şi se numerotează cu **numărul cuantic principal, n.**

● Atomii emit sau absorb energie de frecvenţă bine determinată, cuantificată, numai prin sau la trecerea de la o stare staţionară la alta. Într-un atom care absoarbe o cuantă de energie, un electron trece pe o orbită superioară iar după 10^{-8} s realizează trecerea inversă, către orbita inferioară, emiţînd un foton de energie $h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$ şi deci, cu o frecvenţă bine determinată, $\nu = (E_{n_2} - E_{n_1})/h$. Expresia este identică cu principiul de combinare al lui Ritz, pe baza căruia se calculează frecvenţele liniilor spectrale.

Deoarece între numărul de undă, ν' şi frecvenţă, există relaţia $\nu = \nu' c$, rezultă:

$$\nu' = \frac{E_{n_2}}{hc} - \frac{E_{n_1}}{hc}$$

Numărul de undă poate fi exprimat şi în funcţie de constanta lui Rydberg:

$$\nu' = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2}$$

Apare evident faptul că termenii spectrali reprezintă o măsură a energiei diferitelor stări cuantice (orbite staţionare) ale atomilor:

$$\frac{R}{n_1^2} = -\frac{E_{n_1}}{hc} \text{ şi } \frac{R}{n_2^2} = -\frac{E_{n_2}}{hc}$$

Calcularea razelor orbitelor circulare staţionare şi a energiilor corespunzătoare acestora se face utilizînd relaţii clasice, pe modelul atomic al lui Rutherford, adică pe un atom hidrogenoid care are, în centru, un nucleu cu Ze sarcini pozitive, în jurul căruia, pe o traiectorie circulară, de rază r_n, se mişcă un electron de masă m, cu sarcina e şi cu viteza v.

Condiţia de echilibru dinamic a electronului pe o orbită circulară, staţionară, constă din egalitatea forţei centrifuge cu forţa de atracţie coulombiană:

$$\frac{mv^2}{r_n} = \frac{Ze^2}{r_n^2}$$

Scanned with OKEN Scanner

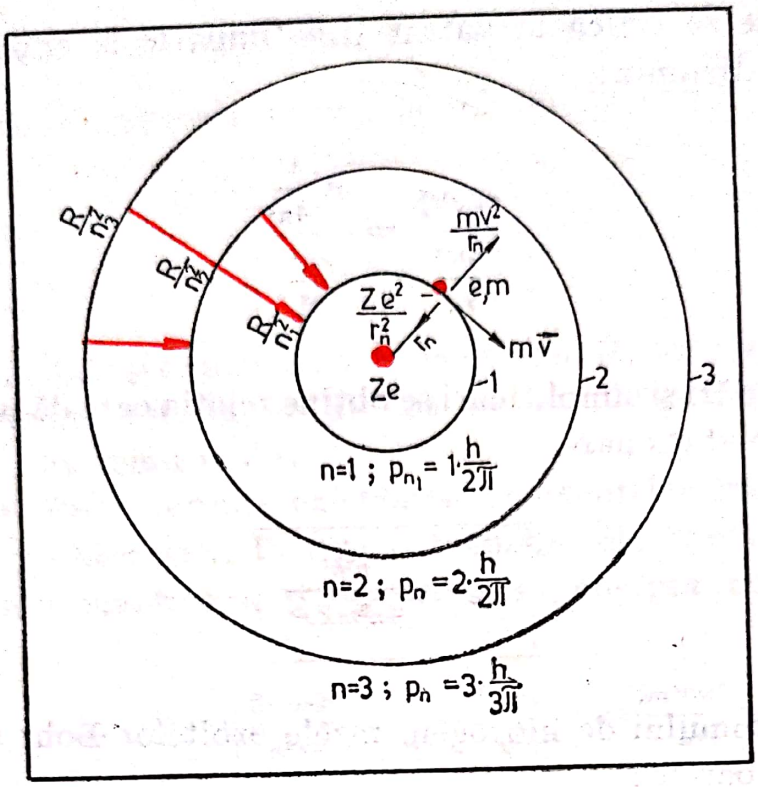


Fig. 25. — Modelul atomic al lui Bohr. 1, 2, 3 = = orbite staţionare; $p_n = nh/2\pi$ = condiţia de cuantificare a orbitelor Bohr; R/n^2 = termeni spectrali de măsură a energiei orbitelor permise, cu număr cuantic principal, n.

Condiţia de cuantificare a orbitelor circulare, introdusă de Bohr este aceea că, sînt staţionare (permise) numai acele orbite pentru care momentul cinetic, p, al electronului, este un multiplu întreg n, al constantei lui Planck, h;

$$p = nh \text{ şi } n = 1, 2, 3, \ldots$$ (număr cuantic principal)

Momentul cinetic datorat mişcării electronului, pe o orbită circulară, este egal cu produsul dintre cantitatea de mişcare, mv şi raza orbitei, r_n. Raportat la toată orbita, el este egal cu $2\pi mvr_n$.

Condiţia de cuantificare a momentului cinetic este deci

$$2\pi mvr_n = nh \quad \text{sau} \quad mvr_n = n\frac{h}{2\pi} = n\hbar,$$ unde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Scanned with OKEN Scanner

Ultima relație se ridică la pătrat și se împarte la expresia condiției de echilibru dinamic:

$$\frac{m^2v^2r_n^2}{\frac{mv^2}{r_n}} = \frac{n^2\frac{h^2}{4\pi^2}}{\frac{Ze^2}{r_n^2}}$$

Prin rearanjări și simplificări se obține relația care dă valoarea razei oricărei orbite staționare:

$$r_n = \frac{n^2h^2}{4\pi^2mZe^2}$$

În cazul atomului de hidrogen, razele orbitelor Bohr și rapoartele lor sînt următoarele:

Numărul cuantic principal, **n**	1	2	3
Raza orbitelor permise, r_n,(m)	$0{,}5292 \cdot 10^{-10}$	$2{,}12 \cdot 10^{-10}$	$4{,}77 \cdot 10^{-10}$
Raportul razelor orbitelor, $r_1 : r_2 : r_3$	$1 : 4 : 9$ $(1^2 : 2^2 : 3^2)$		

Valorile obținute au ordinul de mărime al atomilor. Raza orbitei $n = 1$, determinată experimental este de 1,2 Å.

Energia totală a unui electron pe o orbită circulară cu număr cuantic principal n, este dată de suma dintre energia cinetică, $\frac{mv^2}{2}$ și energia potențială $-\frac{Ze^2}{r_n}$:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r_n}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din condiția de echilibru dinamic rezultă că $v^2 = \frac{Ze^2}{r_n m}$. Înlocuind această valoare și expresia lui r_n, în relația de mai sus se obține:

$$\boxed{E} = \boxed{-\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}}$$

Valorile E, calculate și experimentale, la atomul H, concordă. Deoarece în atom, electronul este într-o groapă de potențial, pentru $r_n < r_\infty$, energiile se iau cu semn minus.

Modelul lui Bohr permite **calcularea frecvențelor liniilor spectrale ale atomului de hidrogen**. Pentru o tranziție electronică între două orbite cu numere cuantice n_1 și n_2, $(n_2 > n_1)$, energia cuantei radiate este:

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = -\left(\frac{2\pi^2 m e^4}{n_2^2 h^2}\right) - \left(-\frac{2\pi^2 m e^4}{n_1^2 h^2}\right) = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Numărul de undă al radiației emise este dat de expresia,

$$\nu' = \frac{\nu}{c} = \boxed{\frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$ (în chenar, constanta lui Rydberg).

Modelul lui Bohr a permis explicarea unor fenomene atomice, inabordabile pentru fizica clasică. Deoarece consideră structura atomului plană iar orbitele circulare, el a devenit un caz particular, simplu, al atomilor multielectronici.

6. MODELUL CUANTIFICAT AL LUI SOMMERFELD

Sommerfeld a explicat structura fină (dubleți, multipleți) a unor linii spectrale, generalizînd cazul particular al mișcării electronului pe orbite circulare, la mișcarea și pe orbite eliptice. Nucleul se află în unul din focarele elipsei. Electronul avînd două grade de libertate, poziția (coordonata unghiulară φ) și distanța electron-nucleu (raza vectoare $\bar{r}$), cuantificarea momentului cinetic orbital (p_φ) și a celui

Scanned with OKEN Scanner

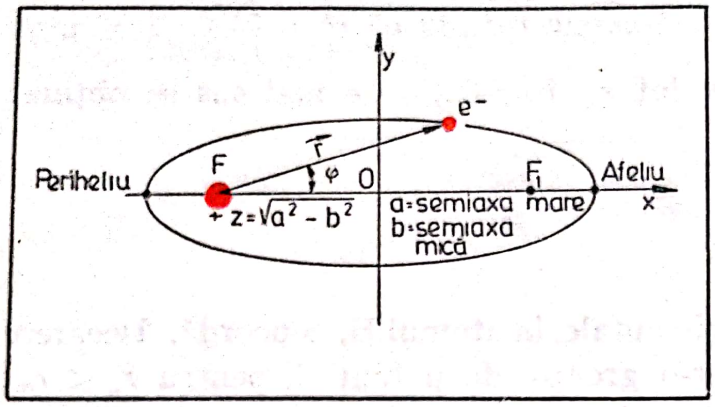


Fig. 26. — Electronul pe o orbită eliptică

radial (p_r), va necesita introducerea unui **număr cuantic azimutal**, n_φ şi a unuia **radial**, n_r.

Din tratarea teoretică a acestui model rezultă că ● suma celor două numere cuantice este **numărul cuantic principal**, $\mathbf{n} = n_\varphi + n_r$ şi că ● **energia totală** pe orbită depinde doar de numărul cuantic principal şi are aceeaşi expresie ca la orbitele circulare:

$$E = -\frac{Ze^2}{2a}.$$

Semiaxa mare, a, este dată de o relaţie identică cu cea pentru raza unei orbite circulare:

$$a = \frac{n^2h^2}{4\pi^2mZe^2}$$

Rezultă că E depinde numai de $\mathbf{n}$ şi că **unei energii îi pot corespunde mai multe tipuri de orbită a căror formă depinde de n_φ şi n_r.** Nemodificarea energiei, cu forma orbitei, se numeşte **degenerare**.

● Între semiaxa mică b, semiaxa mare a, numărul cuantic azimutal şi cel principal, există relaţia

$$\frac{b}{a} = \frac{n_\varphi}{\mathbf{n}}$$

Rezultă că unei energii E îi corespund n orbite posibile, de mişcare a electronului, diferite ca formă. Cazul exclus este al unei orbite

Scanned with OKEN Scanner

identice cu o dreaptă ($n_\varphi = 0$), care traversează nucleul. Pentru orice orbită, $n_\varphi \leqslant n$ şi $b \leqslant a$; dacă $n_\varphi = n$ şi $b = a$, orbita este un cerc.

Deoarece n_φ poate lua valorile 1, 2, 3, ..., n, pentru un număr cuantic principal, **n**, sînt posibile n orbite, una circulară şi restul eliptice, cu excentricitatea invers proporţională cu creşterea lui n_φ.

Electronii dispuşi pe o **familie de orbite** cu **n**, E şi a identice, formează un **înveliş electronic**. Dintre cele trei numere cuantice, **n** determină energia orbitei şi n_φ, momentul cinetic al electronului, semiaxa mică şi excentricitatea elipsei; n_r nu se utilizează.

Deoarece n_φ nu poate fi nul, pentru orice stare a atomului, momentul cinetic ar trebui să difere de zero. Acest fapt este infirmat de experienţă şi din acest motiv s-a admis, în locul lui n_φ, un **număr cuantic azimutal (orbital, secundar)**, l, conform cu realitatea, pentru cuantificarea momentului cinetic al atomului:

$$l = n_\varphi - 1$$

l poate lua valorile 0, 1, 2, 3, ..., $(n - 1)$

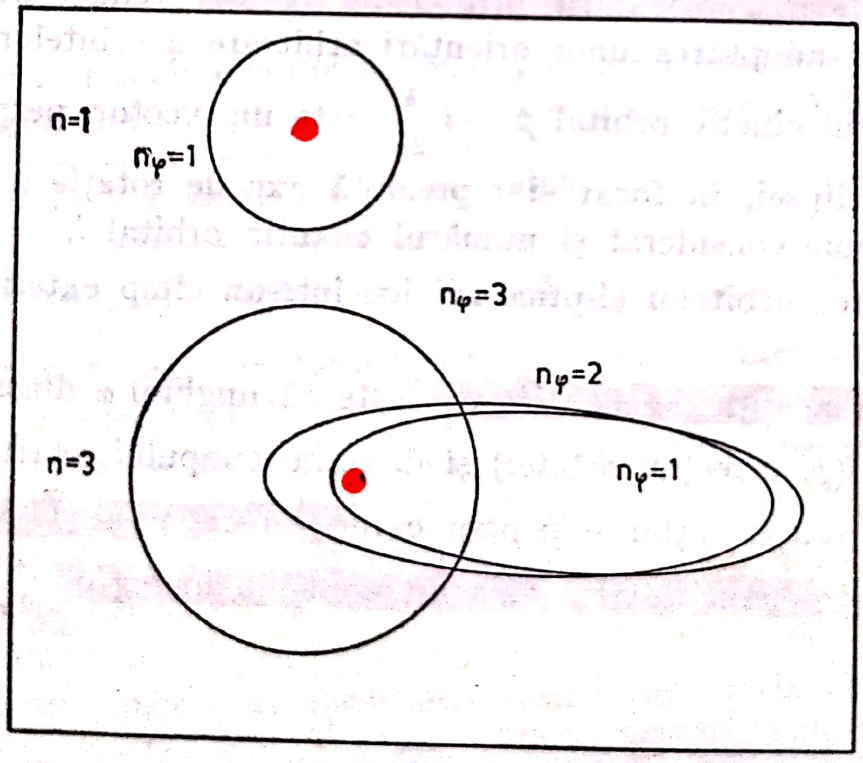


Fig. 27. — Orbite posibile Sommerfeld, în atomul de hidrogen

Scanned with OKEN Scanner

Cuantificarea momentului cinetic ar fi dată, în acest caz, de relaţia :

$$p = l \frac{h}{2\pi}$$

Degenerarea sistemului dispare dacă atracţia nucleului nu este perfect coulombiană, în prezenţa unui cîmp exterior perturbator şi dacă se introduce corecţia relativistă a masei electronului. În aceste situaţii, orbitele nu se mai închid şi iau forma unei rozete circulare, datorită rotirii orbitei eliptice, lent, în jurul focarului. Acest fenomen este denumit **precesia periheliului** iar rezultatul, **rozeta lui Sommerfeld** . Astfel, s-ar explica **structura fină a liniilor spectrale.** Totodată degenerarea corespunzătoare nivelului energetic n, se descompune în l nivele, corespunzătoare numărului de orbite existente, ceea ce înseamnă că **energia diferă de la o orbită la alta, pentru un acelaşi număr cuantic principal n.**

Cuantificarea orientării orbitei în spaţiu reduce degenerarea mărită prin adoptarea unor orientări arbitrare a orbitelor.

Momentul cinetic orbital $p = l \frac{h}{2\pi}$ este un vector perpendicular pe planul elipsei, în focar şi reprezintă axa de rotaţie a atomului. La fel trebuie considerat şi numărul cuantic orbital l.

Orientarea orbitelor eliptice are loc într-un cîmp exterior perturbator.

A treia condiţie de cuantificare este că unghiul α dintre direcţia vectorilor $\vec{l}(\vec{p}$, direcţia orbitei) şi direcţia cîmpului perturbator H (axa z), ia numai valorile pentru care **proiecţia lui $\vec{l}$ pe direcţia cîmpului este cuantificată, adică un multiplu întreg de $\frac{h}{2\pi}$:**

$$p \cos \alpha = m \frac{h}{2\pi}$$

Scanned with OKEN Scanner

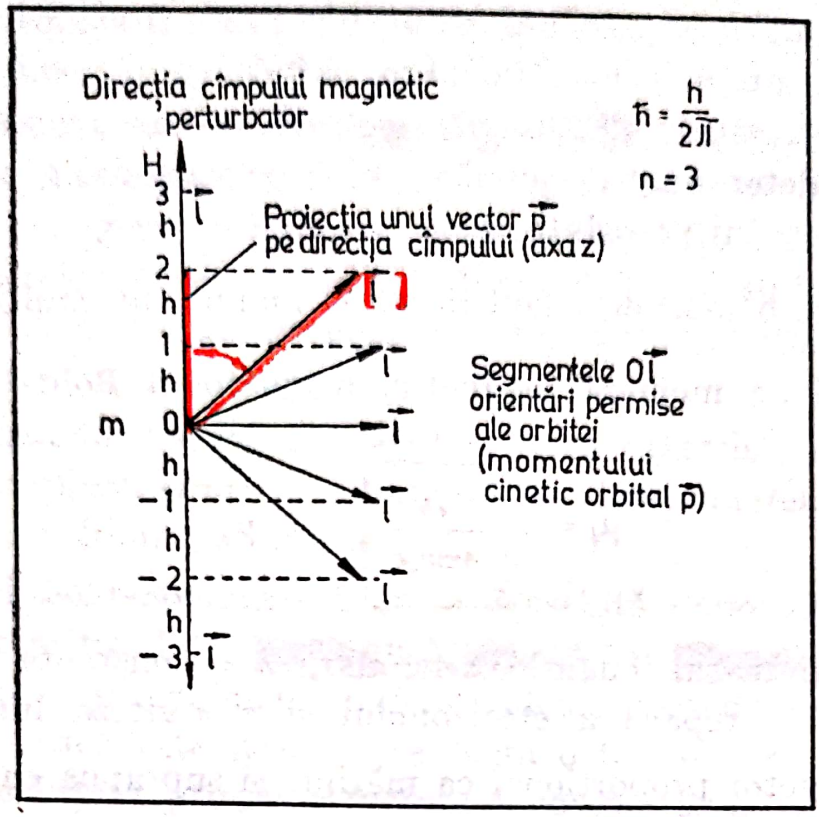


Fig. 28. — Orientările vectorului momentului cinetic orbital $\vec{p}$ și valorile lui m

m se numește număr cuantic magnetic, este un număr întreg și ia toate valorile dintre $+l$ și $-l$, deoarece cos α variază între $+1$ și -1. Cele **$2l + 1$ valori ale lui m** sînt:

$$-1, \ldots, -2, \quad -1, \quad 0, \quad +1, \quad +2, \ldots, +1$$

Denumirea de număr cuantic magnetic provine din faptul că el fixează poziția orbitei față de un cîmp perturbator extern.

Numărul cuantic de spin, s, explică structura de multipleți a liniilor spectrale. Goudsmidt și Uhlenbeck, au presupus că electronul, în afara mișcării de rotație în jurul nucleului, se rotește și în jurul axei proprii (to spin = a roti, în limba engleză), în sensul direct sau indirect.

Momentul cinetic al spinului, cuantificat, poate lua valorile $+\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ și $-\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$, unde **$s = \pm\frac{1}{2}$ este numărul cuantic de spin.**

Scanned with OKEN Scanner

Electronul, în mişcarea sa pe orbită, poate fi comparat cu o spiră de solenoid, un magnet elementar, având un **moment magnetic de spin**, μ_s, determinat de spinul electronic şi un **moment magnetic orbital**, μ_l, determinat de numărul cuantic secundar l, adică de mişcarea electronului pe orbită.

μ_l este o mărime cuantificată şi anume, un multiplu întreg al unei unităţi de moment magnetic, magnetonul Bohr-Procopiu, μ_0:

$$\mu_l = l \left| \frac{eh}{4\pi m_0 c} \right| = l \left| \mu_0 \right|$$

unde, l = numărul cuantic secundar, h = constanta lui Planck, m_0 = masa de repaus a electronului şi c = viteza luminii în vid.

$\vec{\mu}_l$ este un vector proporţional ca mărime şi suprapus cu vectorul $\vec{p}$.

μ_s este dat de relaţia:

$$\mu_s = 2s\mu_0$$

Proiecţia vectorului $\vec{s}$ pe axa z se numeşte **număr cuantic magnetic de spin, m_s** şi are valorile $\pm \frac{1}{2}$.

7. IMPORTANŢA TEORIILOR LUI BOHR ŞI SOMMERFELD

Considerarea celor patru numere cuantice **n**, l, **m**, şi **s**, a permis interpretarea corectă a spectrelor de linii ale hidrogenului respectiv ale atomilor hidrogenoizi şi a scindării liniilor spectrelor atomice, în prezenţa unui cîmp perturbator. În absenţa acestui cîmp, spectrele pot fi determinate de trei numere cuantice: **n**, l şi **s**.

Scindarea liniilor spectrale, produsă de un cîmp magnetic sau electric, se numeşte **efect Zeeman** şi respectiv, **efect Stark**.

Scanned with OKEN Scanner

Teoriile lui Bohr-Sommerfeld s-au dovedit incapabile de a rezolva cazul atomilor mai complicaţi începînd chiar cu heliul.

Modelele lor atomice aparţin teoriei cuantelor, nefiind nici consecvent cuantice, nici consecvent clasice; aceasta deoarece pentru calcularea stărilor energetice staţionare, evident cuantice, au folosit relaţii clasice. Numerele cuantice (condiţiile de cuantificare) au fost introduse arbitrar. Modelele atomice propuse nu au o structură spaţială ci una plană.

Teoria cuantelor (veche) nu poate rezolva cazurile atomilor chiar mai puţin complicaţi şi nu oferă baze pentru determinarea intensităţilor şi polarizării liniilor spectrale.

Teoria lui Bohr-Sommerfeld are o deosebită importanţă istorică, ea făcînd tranziţia între mecanica clasică şi mecanica cuantică şi apare ca o soluţie simplă a unor probleme deosebit de complexe. Mecanica cuantică este aceea care oferă o teorie completă, logică, naturală şi neforţată privind structura şi comportarea atomilor.

CONCLUZII:

1) Modelele atomice caută să explice structura atomului şi fenomenele atomice. Dintre modelele care au precedat modelul atomic al mecanicii cuantice cel mai bine au corespuns modelele lui Bohr şi Sommerfeld.

2) Modelele Bohr-Sommerfeld imaginează atomul ca avînd un nucleu central, încărcat pozitiv în jurul căruia se învîrt, pe orbite permise, circulare sau eliptice, plane, electronii, purtătorii sarcinilor electrice negative.

3) Electronii din învelişul electronic sînt complet definiţi de patru numere cuantice.

4) Numărul cuantic principal, **n**, defineşte stratul energetic (electronic):

n	1	2	3	4	5	...
stratul	K	L	M	N	O	...

Energia unui strat depinde numai de **n**.

Scanned with OKEN Scanner

5) Numărul cuantic secundar, l, definește substraturile energetice (electronice) care intră în alcătuirea unui strat.

l	0	1	2	3	etc.
substratul	s (sharp = ascuțit)	p (principal)	d (diffuse)	f (fundamental)	

Deoarece, pentru fiecare valoare a lui **n**, l ia n valori, straturile sînt formate din următoarele substraturi energetice:

Stratul K — 1 substrat 1s
Stratul L — 1 substrat 2s + 1 substrat 2p
Stratul M — 1 substrat 3s + 1 substrat 3p + 1 substrat 3d

Numărul cuantic secundar, l, definește forma orbitei (circulară sau eliptică); elipsele sînt cu atît mai turtite cu cît l este mai mic.

6) Numărul cuantic magnetic, **m**, definește orientarea orbitelor în spațiu, corespunzătoare fiecărui l, în prezența unui cîmp electric sau magnetic extern (perturbator). Numărul de valori pe care le poate lua numărul cuantic **m**, este $(2l + 1)$:

$$\mathbf{m} = -l, \ldots -2, -1, 0, +1, +2, \ldots, +l.$$

Pentru fiecare valoare a lui l, corespunde următorul număr de orbite diferit orientate (cu **m** diferit):

l	0 sau s	1 sau p	2 sau d	3 sau f	etc
Valorile lui m	0	−1, 0, +1	−2, −1, 0, +1, +2,	−3, −2, −1, 0, +1, +2, +3	
Numărul orbitelor cu m diferit	1	3	5	7	

7) Numărul cuantic de spin, **s**, definește spinul unui electron pe o orbită. El poate lua numai două valori: $-\frac{1}{2}$ și $+\frac{1}{2}$.

8) Numărul maxim de electroni, dintr-un atom, este:

- pe o orbită: 2 electroni cu spin opus;

Scanned with OKEN Scanner

- într-un substrat l: $2(2l + 1)$ electroni, adică,

Substratul l	0	1	2	3	etc.
Simbolul substratului	s	p	d	f	
Numărul de electroni	2	6	10	14	

- într-un strat n, conform regulei lui Stonner:

$2\sum_{l=0}^{l=n-1}(2l + 1) = 2n^2$ electroni, adică:

Stratul n	1	2	3	4	5	6	7
Simbolul stratului	K	L	M	N	O	P	Q
Numărul de electroni	2	8	18	32	50	72	98

Scanned with OKEN Scanner

Modelul atomic al mecanicii cuantice

1. DUALITATEA UNDĂ-CORPUSCUL

În intenţia de a da o explicaţie unitară fenomenelor luminoase, Louis de Broglie (1924) a admis că lumina conţine în sine două calităţi, de undă şi de particulă, din care, în anumite situaţii, predomină una. Unitatea indestructibilă undă-particulă, a luminii, este fotonul. Natura dualistă a acestuia rezultă din combinarea relaţiilor lui Planck, $E = h\nu$ şi Einstein, $E = mc^2$:

$$h\nu = mc^2$$

Înlocuind pe ν cu $\frac{c}{\lambda}$, rezultă echivalenţa dintre o proprietate a undelor (λ = lungimea de undă) şi una a particulei (momentul $mc = p$):

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p}$$

Ecuaţia este valabilă pentru un foton cu masă de repaus nulă şi viteza c.

L. de Broglie demonstrează că şi particulelor elementare, cum este electronul, le este asociată o undă, cu lungimea de undă

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

în care, m este masa electronului, v este viteza sa iar h, constanta lui Planck.

Scanned with OKEN Scanner

Natura ondulatorie a electronului a fost demonstrată de Davisson şi Germer, prin difracţia fasciculelor de electroni, de către reţelele cristaline.

Cuantificarea mişcării electronului este o consecinţă a caracterului său dualist. Condiţia existenţei undei este ca ea să aibă aceeaşi valoare la revenirea în punctul de plecare. De aici rezultă că **lungimea unei orbite electronice (traiectorii a electronului), trebuie să fie un multiplu întreg al lungimii de undă a electronului:**

$$2\pi r = n\lambda$$

Faptul este echivalent cu undele staţionare care se formează în sisteme vibratorii limitate la capete, cum sînt corzile unei viori. Lungimile de undă λ, pentru o coardă cu lungimea d, nu poate avea decît anumite valori proprii, date de relaţia

$$2d = n\lambda \quad \text{sau} \quad d = n\frac{\lambda}{2}$$

în care, n este un număr întreg (1, 2, 3 etc.). Pentru $n = 1$ se obţine vibraţia fundamentală cu un ventru la mijlocul corzii şi nodurile la capete; pentru n mai mare se obţin vibraţii cu n ventre (puncte de energie maximă) şi $n-1$ noduri. Existenţa unei unde staţionare impune ca, în lungimea d a corzii, să intre un număr întreg de jumătăţi de lungime de undă, $\lambda/2$.

Pentru unde de Broglie, **condiţia de cuantificare a orbitelor** care fusese impusă arbitrar de către Bohr, este:

$$2\pi r = \frac{nh}{mv} \quad \text{sau} \quad 2\pi r mv = nh \quad \text{sau} \quad mvr = n\frac{h}{2\pi}$$

Se deduce şi în acest mod că, într-un atom în stare staţionară sînt posibile numai acele orbite, de-a lungul cărora momentul cantităţii de mişcare a electronului, mvr, este un multiplu întreg de $h/2\pi$.

Plecînd de la **condiţia de echilibru a electronului pe orbită,**

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

Scanned with OKEN Scanner

se ajunge la cuantificarea razei orbitei:

$$r = \frac{n^2 h}{4\pi^2 m Z e^2}$$

Expresia a fost dedusă de Bohr din considerente pur mecanice.

2. ECUAȚIA SCHRÖDINGER PENTRU ATOMUL DE HIDROGEN

Teoria mecanicii cuantice a fost elaborată de către fizicianul german W. Heisenberg (1925), din considerente pur matematice, folosind calculul matriceal. Mecanica ondulatorie care este o teorie echivalentă cu mecanica cuantică, a fost dezvoltată, independent, de către fizicianul austriac E. Schrödinger (1926). Ambele au la bază teoria cuantelor a lui Max Planck (1900) și ipoteza dualității de comportare a electronului (corpuscul-undă) a lui L. de Broglie (1924). Contribuții importante au avut P.A.M. Dirac, Max Born, Niels Bohr și alții.

Caracterul dualist al electronului, pe orbita atomică, trebuie înțeles în sensul că el se comportă, în mișcarea sa, ca o undă, cu o anumită lungime de undă și nicidecum că ar avea asociată o undă separabilă de masa sa și detectabilă independent.

Legea de mișcare a electronului, pe o orbită plană, staționară, găsită de Schrödinger, poate fi obținută prin corelarea mișcării mecanice cu cea ondulatorie. Legea de conservare a energiei totale, E, este dată de suma energiilor potențială, V, și cinetică, a electronului:

$$E = V + \frac{mv^2}{2}$$

Dacă această ecuație se înmulțește cu m și din ea se scoate expresia lui mv care apoi se introduce în relația $\lambda = h/mv$, se obține cea mai simplă lege pentru mișcarea staționară, unidimensională (în plan),

Scanned with OKEN Scanner

a electronului, în cîmpul unui proton, adică în cazul atomului de hidrogen care este compus dintr-un proton (+ 1) şi un electron (−1):

$$\lambda = h/\sqrt{2m(E-V)}$$ şi de aici,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0$$

Ultima ecuaţie, conform mecanicii cuantice, redă comportarea particulei, pe axa x-ilor. ψ, care în mecanica clasică este o funcţie reală, reprezentînd elongaţia, în cazul mecanicii cuantice are o semnificaţie mai complexă. Funcţia ψ este denumită **funcţie de undă**, nu are nici o semnificaţie fizică şi este o măsură a probabilităţii de a găsi electronul într-o anumită regiune. Pentru unde obişnuite, ψ^2 (pătratul elongaţiei) este proporţional cu intensitatea undei. În cazul electronului, modulul pătrat $|\psi^2|$ va da **posibilitatea de a găsi electronul într-o anumită regiune,** adică fracţiunea din numărul total de electroni care se află în această regiune.

Ecuaţia de undă a lui Schrödinger pentru fenomene ondulatorii (unde) tridimensionale, este:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0$$

Aceasta este ecuaţia fundamentală a mecanicii cuantice. Funcţia de undă ψ corespunde coordonatelor electronului în mişcarea sa în jurul nucleului situat în originea sistemului de coordonate dreptunghiulare x, y, z şi reprezintă amplitudinea undei electronului în orice punct al regiunii din jurul nucleului; m este masa electronului; h este constanta lui Planck; $(E-V)$ reprezintă energia cinetică a electronului, sub forma diferenţei dintre energia totală, E şi energia potenţială $V = -\frac{e^2}{r}$.

Scanned with OKEN Scanner

Suma celor trei derivate parţiale se numeşte operator Laplace şi se notează cu $\Delta\psi$. În acest caz, ecuaţia de undă devine:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

Ecuaţia de undă se deduce din ecuaţia care dă elongaţia unei mişcări ondulatorii care se propagă, cu o viteză dată de-a lungul unei axe, în timp. Din această funcţie de coordonată variabilă şi de timp, se elimină timpul; se foloseşte faptul că viteza de propagare a mişcării ondulatorii este $v = \nu\lambda$ şi se trece de la funcţia de o variabilă, $f(x)$, la funcţia $\psi(x, y, z)$ care redă fenomenul ondulatoriu tridimensional. În final se consideră operatorul laplaceian şi faptul că $mv^2/2 = E - V$.

Potrivit ecuaţiei de undă, electronul nu are traiectorii precise. Unda staţionară electronică are maxime (ventre) şi minime (noduri). El se mişcă foarte rapid, undeva în spaţiul care înconjoară nucleul. Poziţia electronului, într-un anumit punct, la un moment dat, este imposibil de decelat.

Atomul trebuie imaginat ca având un nucleu înconjurat de un nor electronic, cu o sarcină negativă, difuză, a cărui intensitate depinde de coordonatele spaţiale ale regiunii considerate. Produsul $|\psi^2|dV$ indică probabilitatea de a găsi electronul într-un element de volum dV, din vecinătatea nucleului. $|\psi^2|$ indică densitatea norului electronic într-un punct dat. Această imagine a atomului este cea mai apropiată de realitate.

Electronul se mişcă în întreaga regiune din jurul nucleului, nu numai pe orbite permise, distincte.

3. NIVELELE ENERGETICE ALE ATOMULUI DE HIDROGEN

Pentru atomul de hidrogen şi atomii hidrogenoizi, la care energia potenţială este $V = -Ze^2/r^2$, ecuaţia de undă se poate scrie astfel:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0$$

Scanned with OKEN Scanner

Soluţii proprii, la integrarea acesteia, nu pot fi găsite decît pentru valori ale lui E, date de ecuaţia,

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2} = -\frac{RhcZ^2}{n^2},\ n=1, 2, 3 \ldots \text{ şi } R=\text{constanta lui Rydberg}$$

n este **numărul cuantic principal.**

Recunoaşterea termenilor spectroscopici derivă din rearanjarea ultimei, ecuaţii:

$$\frac{E}{hc} = -\frac{RZ^2}{n^2}$$

Semnul (—) arată că energia interacţiunii electronului cu nucleul este mai mică decît a unui electron izolat; aceasta este condiţia pentru ca atomul de hidrogen să fie stabil. **Starea fundamentală,** cu energia cea mai joasă a atomului de hidrogen este pentru $n = 1$ şi $E_{n_1} = -Rhc$. Dacă electronul ocupă nivele cu $n > 1$, el este în **stare excitată** şi are o energie mai mare.

Cuantificarea se impune de la sine, din rezolvarea ecuaţiei de undă. La integrarea ecuaţiei se obţin pentru ψ, mai multe soluţii, sub forma unor funcţii de coordonate spaţiale, corespunzător valorilor lui E introduse în ecuaţie. Aceste soluţii (ecuaţii) se numesc **funcţii de undă orbitale** sau **orbitali**. Orbitalii definesc, fiecare, o stare posibilă a electronului în atom, cu o anumită **energie** şi **geometrie.**

Valorile energiei totale, E, sînt determinate de numărul cuantic principal **n** şi duc la obţinerea a n^2 soluţii matematice, pentru ecuaţia de undă, adică: dacă $n = 1$, $n^2 = 1$ soluţie (orbital); dacă $n = 2$, $n^2 = 4$ soluţii (orbitale); dacă $n = 3$, $n^2 = 9$ orbitali etc. Din punct de vedere matematic, **n** determină numărul total de **suprafeţe nodale** din care **(n — l) sferice** şi l **nesferice;** din ultimele **(l — m)** sînt **conice nodale** iar **m** reprezintă **numărul suprafeţelor plane.**

Numărul cuantic principal, n, determină în mare măsură **energia** şi **dimensiunile orbitalului** pe care-l ocupă electronul. **Valorile lui n sînt 1, 2, 3, ...**

Numărul cuantic azimutal sau al momentului cinetic orbital, l, determină **simetria orbitalilor (forma lor geometrică)** şi pentru

atomii cu $n > 1$ și **energia electronilor** care ocupă acești orbitali (substraturi de electroni). Deci, la acești orbitali, energia este determinată de **n** și l. Fiecărui **n** îi corespund valorile $l = 0, 1, 2, \ldots (n - 1)$. Un nivel este scindat în l subnivele separate, notate **s, p, d, f, g, h etc.**, corespunzătoare valorilor lui l. Diferențele de energie, dintre subnivele, la atomul de hidrogen, sînt mici.

Numărul cuantic magnetic (magnetic orbital), m, caracterizează starea electronului de pe un subnivel l, în cîmpuri magnetice. El ia toate valorile întregi între $+1$ și -1, inclusiv **0**. **m**, corespunzător unui anumit l, este egal cu numărul subnivelelor cu energie egală (degenerate), din substratul respectiv, adică cu numărul orbitalilor care aparțin unui subnivel l. În cîmpuri magnetice puternice, degenerarea este suprimată și fiecare orbital cu un anumit **m**, apare distinct (diferențiat energetic) față de alt orbital. Acest fapt apare și în spectre.

Numărul cuantic de spin caracterizează mișcarea de rotație a electronului, în iurul axei proprii, deosebind cei doi electroni care ocupă un orbital. El ia valorile $\pm 1/2$.

Numărul de electroni dintr-un orbital este de 2, cu spin opus; dintr-un substrat cu număr azimutal l, de $2(2l + 1)$, $(2l + 1)$ fiind numărul de orbitali dintr-un substrat; într-un substrat, este egal cu suma valorilor obținute pentru fiecare număr cuantic orbital:

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l + 1) = 2n^2.$$

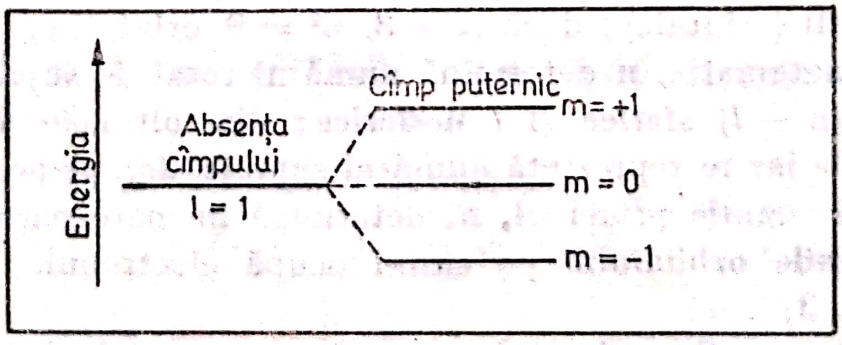


Fig. 29. — Ridicarea degenerării orbitalilor *p*, într-un cîmp magnetic

Scanned with OKEN Scanner

Corespunzător celor prezentate, straturile, substraturile și electronii într-un atom se prezintă astfel (pentru $n = 1 - 3$):

Stratul	Numerele cuantice				Numărul maxim și simbolul					
	n	l	m	s	orbitali	simbolul orbitalilor	electroni pe orbital	simbolul electronilor	electroni în substrat	electroni în strat
K	1	0	0	$+1/2$ $-1/2$	1	1s	2	$1s^2$	2	2
L	2	0	0	$+1/2$ $-1/2$	1	2s	2	$2s^2$	2	8
		1	-1	$+1/2$ $-1/2$	3	2p	2	$2p_x^2$	$2p^6$ 6	
			0	$+1/2$ $-1/2$			2	$2p_y^2$		
			$+1$	$+1/2$ $-1/2$			2	$2p_z^2$		
M	3	0	0	$+1/2$ $-1/2$	1	3s	2	$3s^2$	2	18
		1	-1	$+1/2$ $-1/2$	3	3p	2	$3p_x^2$	$3p^6$ 6	
			0	$+1/2$ $-1/2$			2	$3p_y^2$		
			$+1$	$+1/2$ $-1/2$			2	$3p_z^2$		
		2	-2	$+1/2$ $-1/2$	5	3d	2	$3d_{xy}^2$	$3d^{10}$ 10	
			-1	$+1/2$ $-1/2$			2	$3d_{yz}^2$		
			0	$+1/2$ $-1/2$			2	$3d_{z^2}^2$		
			$+1$	$+1/2$ $-1/2$			2	$3d_{xz}^2$		
			$+2$	$+1/2$ $-1/2$			2	$3d_{x^2-y^2}^2$		

Scanned with OKEN Scanner

4. DESCRIEREA ORBITALILOR ATOMICI

În mecanica cuantică, noţiunile de orbită şi traiectorie nu au nici un sens.

Starea electronului în jurul nucleului este descrisă de funcţia de de undă ψ, denumită orbital, care dă probabilitatea de a găsi electronul într-o regiune din vecinătatea nucleului.

Regiunea în care electronul se poate afla, în majoritatea timpului, se defineşte ca nor electronic. Ca urmare, norul electronic şi atomul nu au contururi precise.

Orbitalii s au o simetrie sferică. În centrul sferei se află nucleul atomic. În cazul atomului de hidrogen, probabilitatea de a găsi electronul în interiorul sferei este de 90%. Probabilitatea maximă corespunde razei orbitei fundamentale a lui Bohr, adică orbitalului 1s (0,53 Å). Orbitalii 2s, 3s etc. au 1, 2 etc. suprafeţe nodale iar maximul densităţii electronice este la o anumită distanţă de centru, corespunzător variaţiei periodice a funcţiei de undă, cu distanţa de la nucleu.

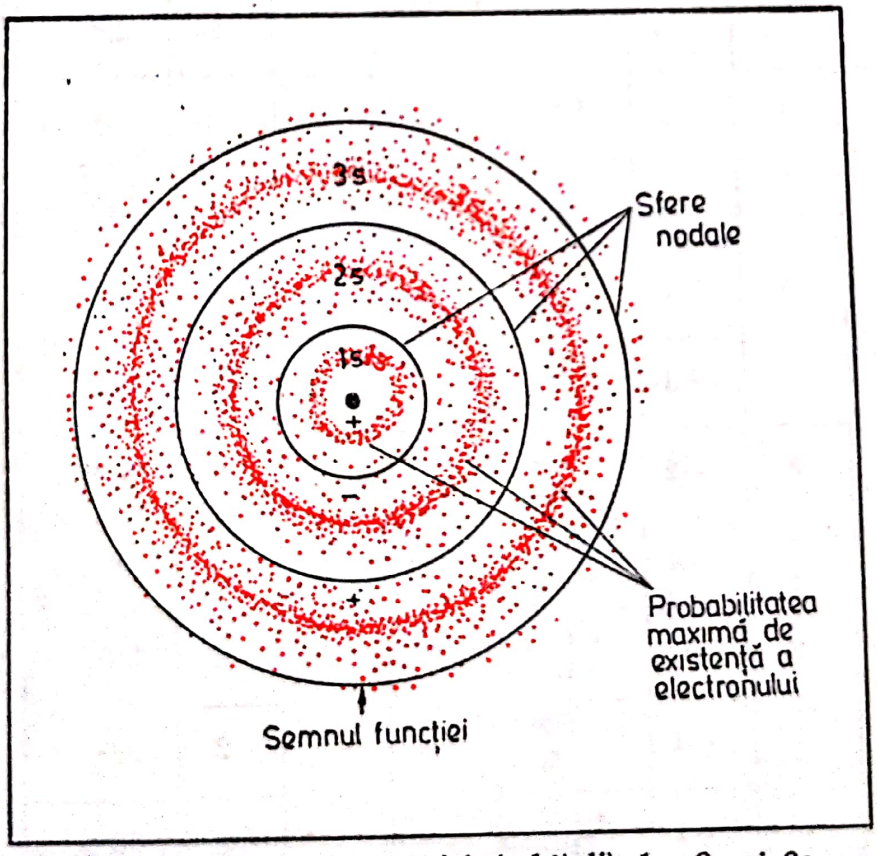


Fig. 30. — Nori electronici (orbitali) 1s, 2s şi 3s

Scanned with OKEN Scanner

Intre două suprafeţe nodale se găseşte suprafaţa sferică cu amplitudinea maximă a undei staţionare. De o parte şi de alta a suprafeţelor sferice nodale, regiunile au semne opuse.

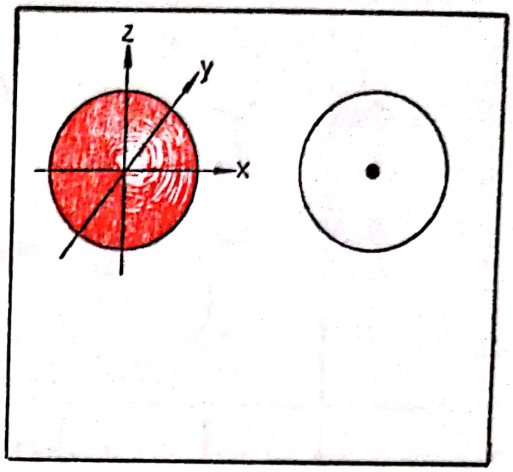


Fig. 31. — Orbitali 1s reprezentaţi în sistemul de axe cartesiene şi uzual. Conturul circular indică limita densităţii de 90% a sarcinii electronice

În starea fundamentală, atomul de hidrogen are electronul pe orbitalul 1s. În stare excitată, el poate ocupa orbitali 2s, 3s etc., corespunzători lui $\mathbf{n} = 2$, 3 etc. şi lui $l = 0$.

Orbitalii p sînt compuşi din **2 lobi identici** aşezaţi de ambele părţi ale unui plan nodal. Lobii au o formă sferică sau alungită. Planul nodal trece prin centrul nucleului atomic; în el, densitatea norului electronic, $|\psi^2|$, este nulă. Electronii frecventează, în egală măsură, ambii lobi. Semnul funcţiei de undă ψ este opus în cei doi lobi.

Există 3 orbitali p, cu acelaşi număr cuantic azimutal l, fiecare fiind distribuit de-a lungul uneia din cele trei axe de coordonate, nucleul fiind în origine.

În starea corespunzătoare lui $\mathbf{n} = 2$, atomul de hidrogen are 4 orbitali identici ca energie şi diferiţi ca simetrie (formă geometrică): un orbital 2s cu simetrie sferică şi trei orbitali 2p ($2p_x$ $2p_y$ şi $2p_z$). Orbitalii s şi p coexistă în acelaşi sistem de axe de coordonate, nucleul fiind în origine (Pentru claritate, ei au fost desenaţi separat).

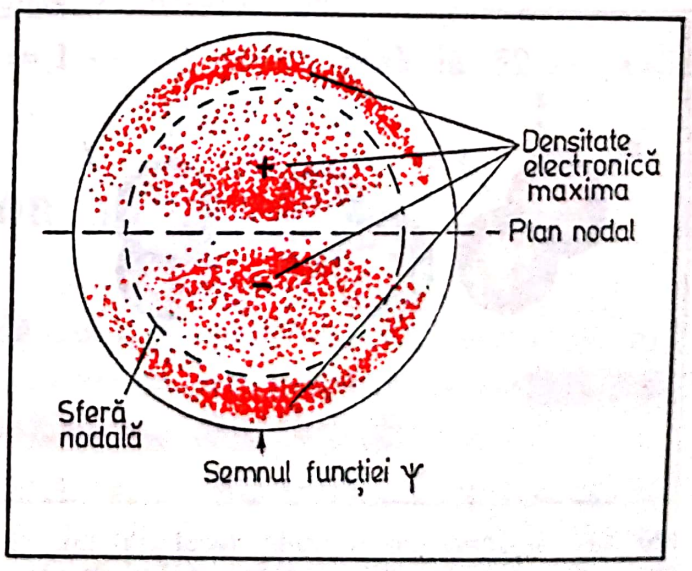


Fig. 32. — Nori electronici $2p_z$ şi $3p_z$

Orbitalii d au **4 lobi** separaţi unul de altul prin două planuri nodale, perpendiculare. Sînt în număr de cinci. Orbitalii d_{xy}, d_{yz} şi d_{xz} sînt asemănători între

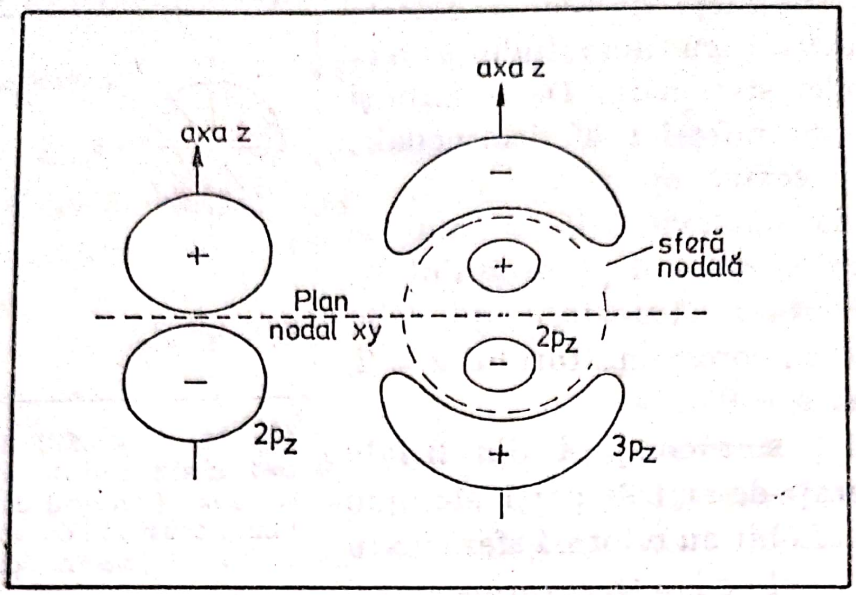


Fig. 33. — Conturul densității electronice de 90% a orbitalilor atomici $2p_z$ și $3p_z$

ei și așezați, fiecare, de-a lungul bisectoarelor celor patru unghiuri drepte pe care le fac cele două axe de coordonate care definesc planul ce conține axele orbitalilor respectivi. Ei sînt în același plan cu orbitalii p dar înclinați la 45° față de aceștia. Orbitalul $d_{x^2-y^2}$ este în același plan cu orbitalul d_{xy} dar cu lobii de-a lungul axelor x-ilor și y-ilor; planurile sale nodale sînt planuri bisectoare ale unghiurilor

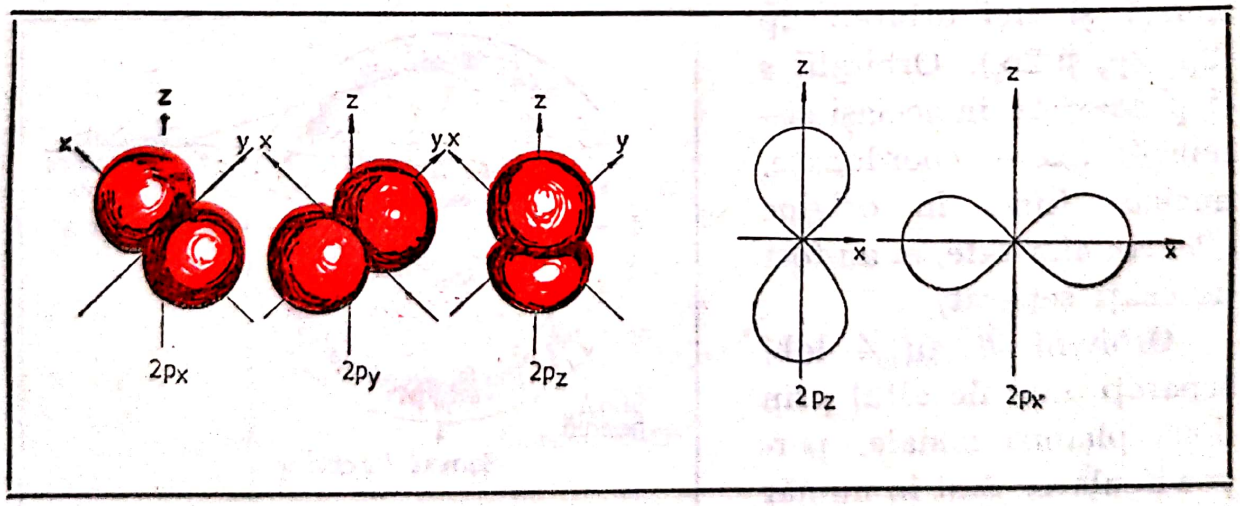


Fig. 34. — Funcțiile de undă (orbitalii) $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$, ca figuri de revoluție după axele de orientare și ca reprezentare în plan (limita densității de 90%). Lobii au semn contrar

Scanned with OKEN Scanner

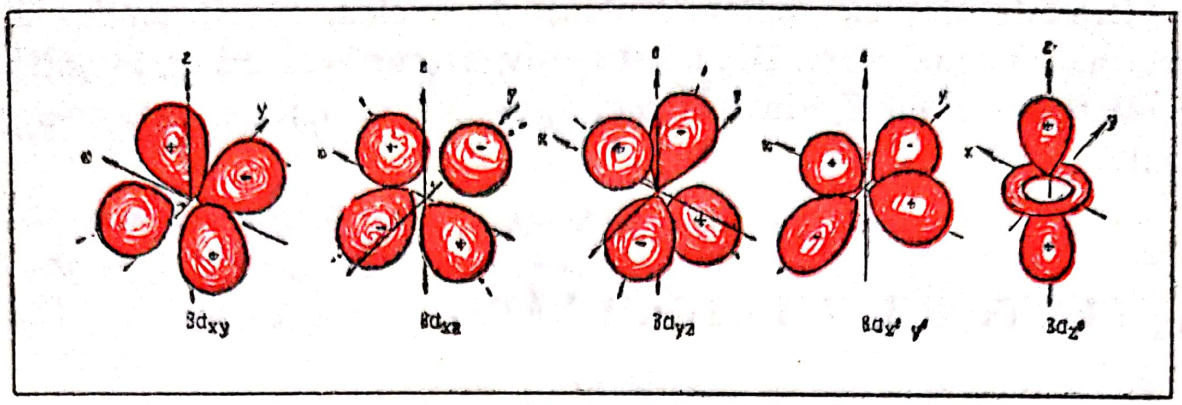


Fig. 35. — Orbitali 3d (limita densității de 90%). Perechile de lobi au semn contrar

drepte făcute de planele axelor x și z și y și z. Orbitalul d_{z^2} a rezultat din contopirea orbitalilor $d_{x^2-z^2}$ și $d_{z^2-y^2}$, avînd doi lobi de-a lungul axei z și ceilalți sub forma unei suprafețe nodale tip generatoare conică care îmbracă cei doi lobi pozitivi ai orbitalului.

În starea cu $\mathbf{n} = 3$, atomul de hidrogen are 9 orbitali: unul sferic, 3s, trei bilobați, 3p și 5 tetralobați, 3d.

În starea cu $\mathbf{n} = 4$, are 16 orbitali: 1 orbital 4s sferic, 3 orbitali 4p bilobați, 5 orbitali 4d tetralobați și 7 orbitali 4f cu opt lobi (simetrie cubică) sau cu 6 lobi (simetrie hexagonală).

Stratul cu $\mathbf{n} = 5$ are 25 orbitali: 1 — 5s, 3 — 5p, 5 — 5d, 7 — 5f și 9 — 5g.

Stratul cu $\mathbf{n} = 6$ are, în plus, 11 orbitali 6h.

Atomii elementelor cu $Z = 1 - 104$ includ pînă la 52 orbitali.

5. ORBITALII ATOMILOR MULTIELECTRONICI

Ecuația lui Schrödinger dă soluții aproximative pentru atomii mai grei decît atomul de hidrogen ceea ce duce la concluzia că sistemele de orbitali ale tuturor atomilor sînt asemănătoare.

Orbitalii cu același $\mathbf{n}$ ai atomului de hidrogen au energie egală, în timp ce orbitalii s, p, d și f ai celorlalți atomi au energie diferită ($s < p < d < f$), datorită atracției diferite a nucleului.

Scanned with OKEN Scanner

Orbitalii sînt mai puternic atraşi de nucleu, cu cît sarcina Z a acestuia este mai mare. Din acest motiv straturile atomilor, în ordinea crescătoare a lui Z, sînt tot mai apropiate de nucleu, mai comprimate.

6. PRINCIPIUL NEDETERMINĂRII

Poziţia şi energia unei particule elementare (şi a electronului) nu pot fi determinate simultan cu orice precizie (Heisenberg, 1927).

Principiul rezultă din dualitatea particulă-undă a electronului. Notînd imprecizia determinării poziţiei cu Δx şi pe cea a impulsului cu Δp, se scrie:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geqslant h$$

Deoarece, $p = mv$, rezultă:

$$\Delta x \cdot \Delta v \geqslant h/m$$

unde, h, m şi v sînt, respectiv, constanta lui Planck, masa şi viteza electronului.

Dacă $\Delta x \to 0$, imprecizia determinării vitezei (energiei) este mare; dacă $\Delta v \to 0$, este mare imprecizia determinării poziţiei.

7. PRINCIPIUL DE EXCLUZIUNE

Orice orbital atomic poate fi ocupat de unul sau de maximum doi electroni cu spin opus (↑↓) (Pauli, 1925).

Cei doi electroni se numesc electroni cuplaţi. Momentele lor magnetice se compensează. Prezenţa unui singur electron pe un orbital, duce la apariţia unui moment magnetic (de spin).

Potrivit acestui principiu, într-un atom nu pot exista doi electroni cu toate numerele cuantice, n, l, m şi s identice.

Scanned with OKEN Scanner

8. PRINCIPIUL OCUPĂRII SUCCESIVE A ORBITALILOR, CU ELECTRONI

Completarea orbitalilor în atomii multielectronici se face succesiv, în ordinea crescătoare a energiei acestora, începînd cu orbitalul cu energia cea mai joasă.

În consecinţă, un atom are o configuraţie electronică care diferă de a celui precedent, printr-un electron distinctiv, ceea ce, în general, corespunde realităţii.

9. REGULA COMPLETĂRII ORBITALILOR DE ENERGIE EGALĂ

Completarea orbitalilor de energie egală (cu acelaşi *l*), cu electroni, se face astfel încît numărul electronilor necuplaţi să fie maxim.

10. CONFIGURAŢIILE ELECTRONICE ALE ATOMILOR

Aceste configuraţii se referă la starea atomului în care electronii ocupă orbitalii cu cea mai joasă energie, corespunzătoare stabilităţii maxime, denumită starea fundamentală. Construirea învelişului electronic se face pe baza regulilor descrise anterior.

Atomul de hidrogen şi cationii hidrogenoizi în starea fundamentală au electronul în orbitalul 1s. În stări excitate, acest electron poate ocupa orice alt orbital cu energie mai mare, succesiv, în următoarea ordine:

1s 2s, p 3s, p, d 4s, p, d, f 5s, p, d, f 6s, p, d, f, 7s, p, d, f

La atomii multielectronici, din cauza creşterii atracţiei electrostatice a nucleului şi a interacţiunilor electrice şi magnetice dintre electroni, ierarhizarea orbitalilor este mai complexă. Ierarhizarea este cunoscută ca „Aufbauprinzip" (principiul de construire, în limba germană). Se constată că ocuparea orbitalilor cu electroni, nu respectă în cadrul fiecărui număr cuantic principal, **n**, succesiunea s, p, d, f ci au loc inversări ale energiei orbitalilor, la atomii mai grei. Inversări-

Scanned with OKEN Scanner

le au loc la nivele energetice mai înalte, la completarea periferiei învelişului electronic al unor elemente. După completarea acestor nivele, ele devin interioare la următoarele elemente şi se dispun energetic, în mod normal, în funcţie de numărul cuantic principal şi pentru un n dat, după valorile crescătoare ale lui l.

Pentru atomii mai uşori ($1 < Z < 20$), ordinea energiei orbitalilor şi deci a completării lor, este:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d$$

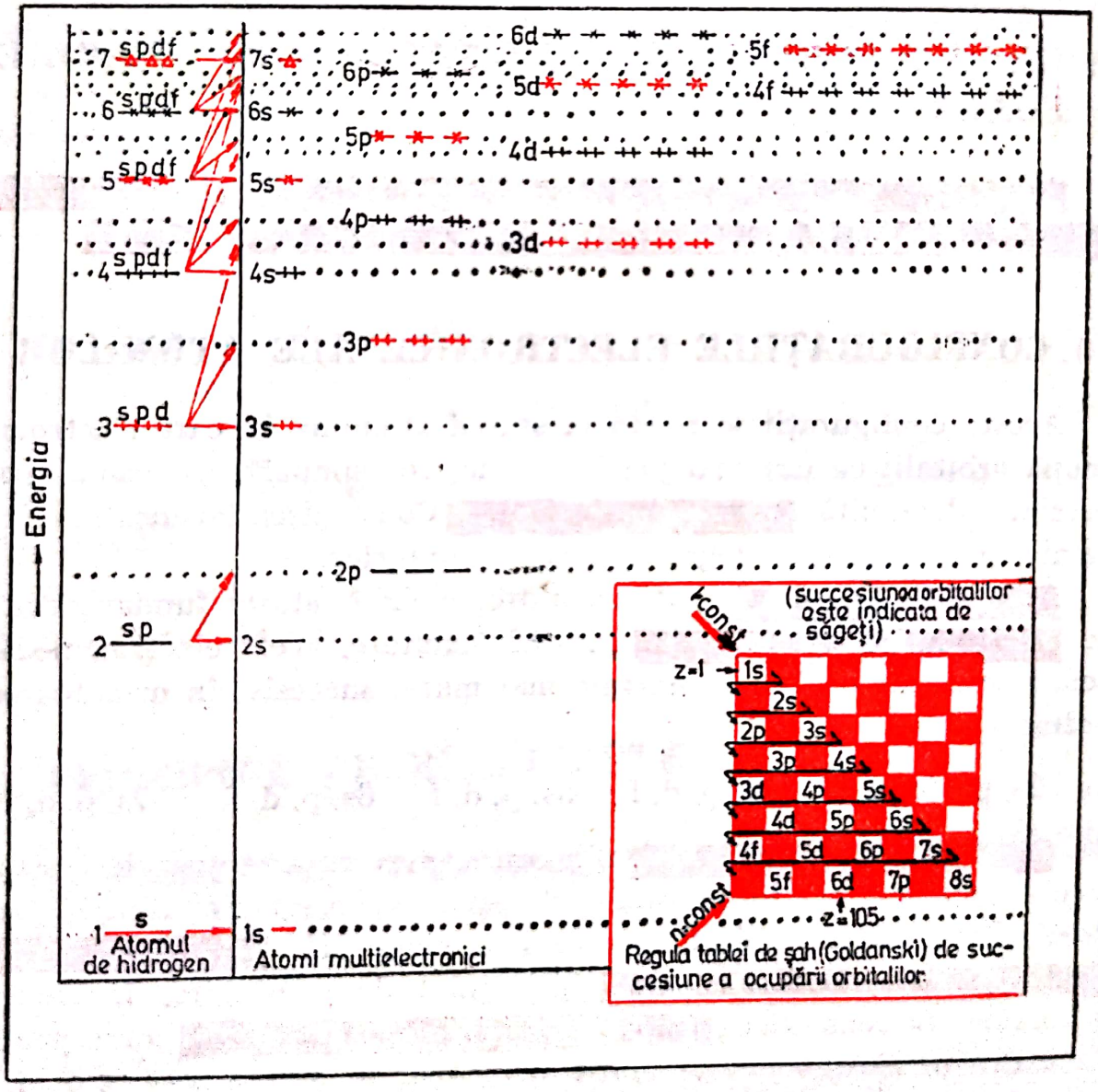


Fig. 36. — Ordinea energetică (de populare) a orbitalilor atomici

Scanned with OKEN Scanner

În continuare, cu creşterea lui Z, se constată o compactare a nivelelor energetice superioare. Începînd cu $Z = 20$ are loc chiar o inversare a energiilor nivelelor. Astfel, energia nivelului 3d (identică cu cea a nivelelor 3s şi 3p, la hidrogen), devine mai mare chiar decît cea a nivelului 4s, pentru atomii cu $6 < Z < 20$. Inversiuni nete se constată, în special, la orbitalii 4s şi 3d în domeniul $20 < Z < 30$, 5s şi 4d la atomii elementelor cu $39 < Z < 48$ şi 6s şi 5d, pentru $72 < Z < 80$; de asemenea, la 5d şi 4f, pentru $58 < Z < 71$ şi la 6d şi 5f, pentru $90 < Z < 103$. Primele trei grupe corespund celor trei serii de elemente tranziţionale; ultimele două grupe alcătuiesc seriile lantanidelor şi respectiv, actinidelor.

Principiile şi schemele prezentate, constituie baza mecanic-cuantică de alcătuire a sistemului periodic al elementelor.

În scriere sau în scheme, orbitalii se simbolizează prin liniuţe (┼, ╬), prin pătrăţele ($\boxed{\uparrow}$, $\boxed{\uparrow\downarrow}$), prin cerculeţe (⦶, ⦷), cu indicarea prin săgeţi a numărului de electroni prezenţi sau cu literele cunoscute (s, p, d, f etc.).

Reprezentarea configuraţiilor electronice ale atomilor, se face prin înşiruirea simbolurilor orbitalilor ocupaţi cu electroni trecîndu-se ca exponent, numărul de electroni prezenţi în orbital, în ordinea crescătoare a numărului cuantic principal, ca de ex.:

Atomul de hidrogen,	H:	$1s^1$
„ „ heliu,	He:	$1s^2$
„ „ neon,	Ne:	$1s^2$; $2s^2$, $2p^6$
„ „ argon,	Ar:	$1s^2$; $2s^2$, $2p^6$; $3s^2$, $3p^6$
„ „ kripton,	Kr:	$1s^2$; $2s^2$, $2p^6$; $3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$; $4s^2$, $4p^6$
„ „ xenon,	Xe:	$1s^2$; $2s^2$, $2p^6$; $3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$; $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$; $5s^2$, $5p^6$
„ „ radon,	Rn:	$1s^2$; $2s^2$, $2p^6$; $3s^2$, $3p^6$, $3d^{10}$; $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$; $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$; $6s^2$, $6p^6$
„ „ clor,	Cl:	$1s^2$; $2s^2$, $2p^6$; $3s^2$, $3p^5$ dar şi $[Ne]3s^2 3p^5$, adică indicîndu-se „miezul electronic", identic cu al gazului inert precedent.

CONCLUZII:

1) Cuantificarea orbitelor electronice se impune de la sine, din comportarea dualistă a electronului în cîmpul nucleului atomic.
2) Mecanica cuantică concepe atomul ca avînd un nucleu înconjurat de un nor electronic.

Scanned with OKEN Scanner

3) Ecuaţia fundamentală a mecanicii cuantice este ecuaţia de undă a lui Schrödinger, pentru fenomene ondulatorii tridimensionale. Funcţia de undă este o măsură a probabilităţii de a găsi electronul într-o anumită regiune, în jurul nucleului.
4) Din ecuaţia de undă rezultă că electronul nu are traiectorii nete, fiind imposibilă decelarea precisă a poziţiei sale, la un moment dat.
5) Soluţiile ecuaţiei de undă pentru diferite valori ale energiei totale se numesc orbitali. Aceştia definesc o stare posibilă a electronului în atom, caracterizată printr-o anumită energie şi geometrie.
6) Caracteristicile energetice şi geometrice ale orbitalilor sînt determinate de cele patru numere cuantice: principal, **n**, azimutal, *l*, magnetic, **m** şi de spin, **s**.
7) Orbitalii, corespunzători soluţiilor ecuaţiei de undă, notaţi s, p, d, f etc., au forme geometrice diferite.
8) Atomii multielectronici au sisteme de orbitali similare cu ale atomului de hidrogen, singurul pentru care ecuaţia lui Schrödinger dă soluţii exacte.
9) Ocuparea succesivă a orbitalilor, cu electroni, se află sub jurisdicţia unor principii.
10) Configuraţiile electronice ale unor elemente, din motive justificate, nu corespund în totalitate acestor principii.
11) Modelul atomic al mecanicii-cuantice este singurul care corespunde, cel mai bine, realităţii.

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul periodic al elementelor

1. SCURT ISTORIC

În secolul XIX au fost făcute mai multe încercări de clasificare a elementelor, cunoscute deja într-un număr relativ mare. Criteriile au fost: comportarea faţă de oxigen (Thénard, Berzelius), faţă de hidrogen (Dumas), electronegativitatea şi altele.

Observîndu-se corelaţia dintre proprietăţile diferitelor elemente, au fost făcute aranjamente în triade (Döbereiner), în spirală, în octave (Newlands) sau în grupe (Lothar Meyer).

Legea periodicităţii a fost enunţată de Mendeleev (1869), astfel: „Proprietăţile elementelor sînt funcţie periodică de masa atomică". Astăzi, în locul masei atomice, se utilizează un criteriu mai sigur, numărul atomic. Sistemul periodic este o reprezentare a acestei legi.

2. CRITERIILE CLASIFICĂRII ELEMENTELOR

Elementele au două feluri de proprietăţi:

- **Proprietăţi aperiodice,** cum sînt numărul atomic şi masa atomică, pe baza cărora elementele se pot aşeza într-un şir crescător;
- **Proprietăţi periodice,** cum sînt proprietăţile chimice, unele proprietăţi fizice (spectre, energii de ionizare etc.) şi unele proprietăţi geometrice (raze, volume atomice etc.), care permit gruparea pe verticală a elementelor asemănătoare.

3. CLASIFICAREA PERIODICĂ A ELEMENTELOR

Scriind elementele într-un şir orizontal, în ordinea crescătoare a numerelor atomice, pe care-l întrerupem la primul element cu proprietăţi analoage cu ale celui din capul şirului precedent şi reluînd

Scanned with OKEN Scanner

operaţia, scriind elementele unele sub altele, se constată că se obţin **şapte şiruri orizontale**, denumite **perioade**. Repartizarea elementelor în primele şase perioade este următoarea:

Perioada	1	2	3	4	5	6
Numărul elementelor	2	8	8	18	18	32
Regula pătratelor duble	$2 \cdot 1^2$	$2 \cdot 2^2$	$2 \cdot 2^2$	$2 \cdot 3^2$	$2 \cdot 3^2$	$2 \cdot 4^2$

Coloanele verticale se numesc **grupe de elemente**. Aceste elemente au proprietăţi asemănătoare. Există **8 grupe** divizate în **8 grupe principale (a) şi 10 subgrupe (b)**.

Tabelul obţinut constituie **sistemul periodic al elementelor.** În tabel se constată cîteva inversiuni de mase atomice la perechile de elemente Co ($Z = 27$, $A = 58{,}9$) şi Ni ($Z = 28$, $A = 58{,}7$), Ar ($Z = 18$, $A = 39{,}9$) şi K ($Z = 19$, $A = 39{,}1$) şi Te ($Z = 52$, $A = 127{,}6$) şi I ($Z = 53$, $A = 126{,}9$), explicabile prin preponderenţa izotopilor mai grei în primele elemente.

Sistemul obţinut în modul descris este cunoscut ca **sistemul periodic în forma lungă** (Werner, 1905). Există şi **forma scurtă a sistemului periodic**, în care grupa şi subgrupa cu acelaşi număr, se scriu alăturat.

4. SEMNIFICAŢIA PERIODICITĂŢII ELEMENTELOR

Periodicitatea elementelor depinde de anumite valori ale numărului atomic Z (2, 8, 8, 18, 18 şi 32). Proprietăţile aperiodice sînt determinate de nucleele atomice iar cele periodice de învelişul electronic.

Ordinea formării straturilor electronice poate fi urmărită în sistemul periodic al elementelor. Structura electronică a atomilor este determinată de sarcina nucleului, aceasta fiind cauza pentru care fiecare element are proprietăţi constante şi definite.

La creşterea sarcinii nucleului există o repetare periodică, regulată a structurilor periodice asemănătoare şi drept urmare, o recidivă a proprietăţilor elementelor.

Scanned with OKEN Scanner

Atomul de hidrogen, în starea fundamentală, are configurația electronică $1s^1$, care poate fi reprezentată astfel:

$Z = 1$ H $1s^1$

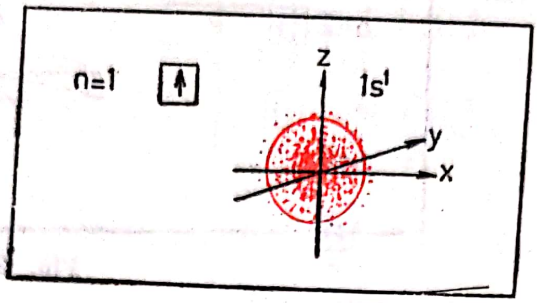


Fig. 37.

Atomul de heliu, elementul următor, are cei doi electroni într-un singur nivel energetic:

$Z = 2$ He $1s^2$

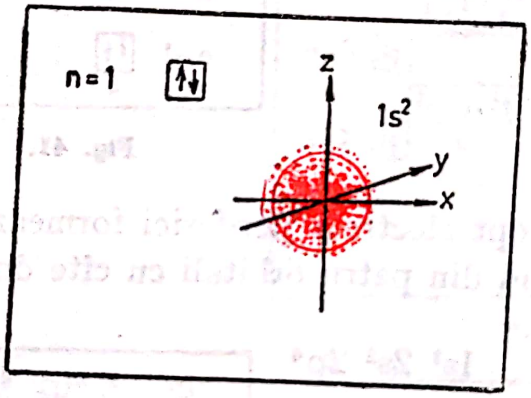


Fig. 38.

În **perioada 2**, stratul K ($n = 1$) este completat și începe completarea stratului L ($n = 2$), în primul rînd a substratului s și apoi a celor trei orbitali ai substratului p. Configurațiile electronice ale cîtorva elemente din această perioadă, sînt următoarele:

$Z = 5$ B $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

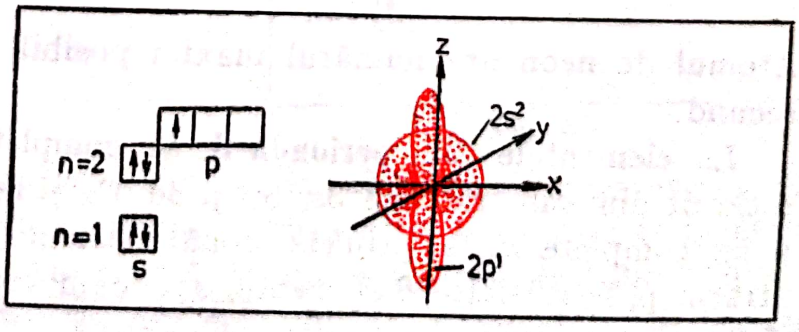


Fig. 39.

Scanned with OKEN Scanner

$Z = 7$ N $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

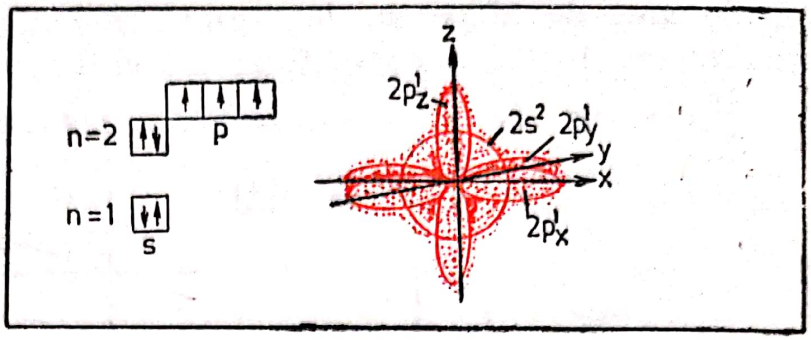


Fig. 40.

De la oxigen, orbitalii 2p încep să fie ocupaţi cu cîte doi electroni:

$Z = 8$ O $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

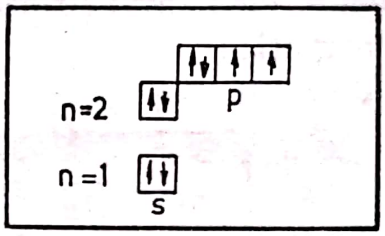


Fig. 41.

La neon, cei opt electroni periferici formează o structură perfect simetrică, constînd din patru orbitali cu cîte doi electroni:

$Z = 10$ Ne $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

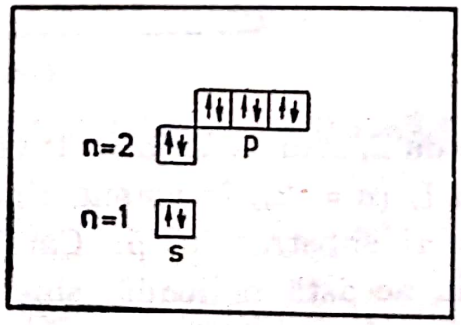


Fig. 42.

Atomul de neon are numărul maxim posibil de electroni în stratul secund.

La elementele din **perioada 3**, se completează stratul M(n = 3), alcătuit din substraturile 3s, 3p şi 3d. Ca şi la perioada 2, substratul s se completează la primele două elemente, Na şi Mg iar substratul p, la celelalte 6 elemente, aşa cum reiese din reprezentările de mai jos:

Scanned with OKEN Scanner

$Z=11$ Na $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

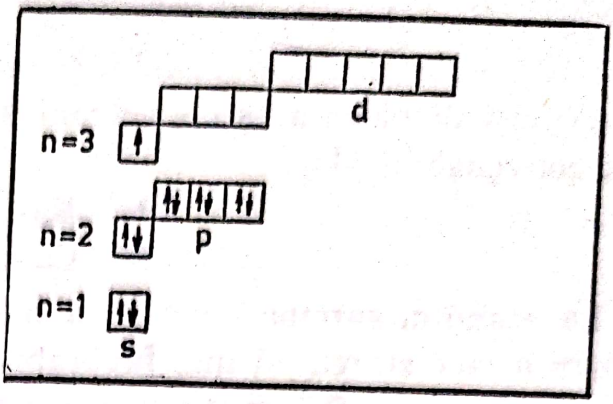


Fig. 43.

$Z=15$ P $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$

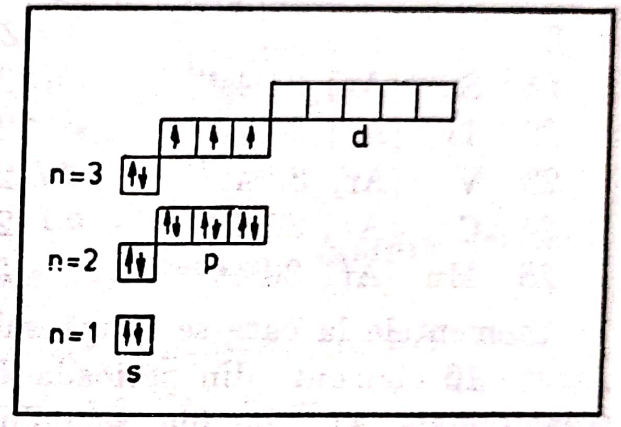


Fig. 44.

$Z=18$ Ar $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

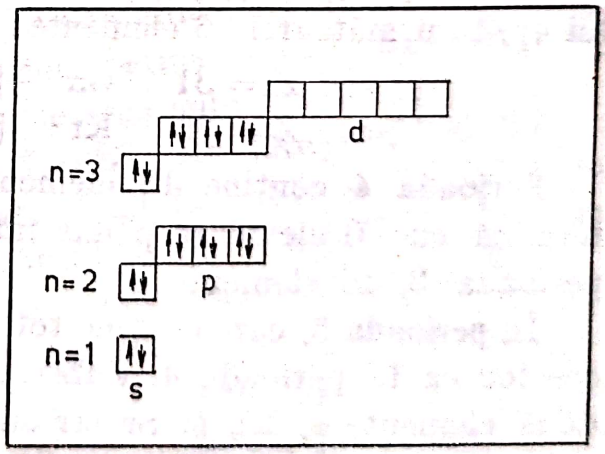


Fig. 45.

Elementele la care se completează substraturile s se numesc **elemente s** iar cele la care se ocupă substratul p, se numesc **elemente p.**

La elementele din **perioada 4,** începe ocuparea stratului N($n = 4$) și în primul rînd a substratului 4s. Ocuparea substratului 4s înaintea substratului 3d, se explică prin ecranarea nucleului atomic, de către

electronii din substraturile $3s^2$ şi $3p^6$, simetrice şi dense, ceea ce face ca al 19-lea electron al potasiului şi respectiv al 20-lea al calciului să fie respinşi de către aceşti electroni şi să ocupe o stare energetică mai convenabilă (4s):

$Z = 19$ K [Ar] $4s^1$
$Z = 20$ Ca [Ar] $4s^2$

La scandiu, sarcina efectivă a nucleului creşte suficient de mult pentru a face starea 3d mai favorabilă din punct de vedere energetic comparativ cu 4s. Substratul 3d putînd avea 10 electroni, în cazul următoarelor 10 elemente, Sc—Zn, are loc completarea lui:

Z			Z		
21	Sc	[Ar] $3d^14s^2$	26	Fe	[Ar] $3d^64s^2$
22	Ti	[Ar] $3d^24s^2$	27	Co	[Ar] $3d^74s^2$
23	V	[Ar] $3d^34s^2$	28	Ni	[Ar] $3d^84s^2$
24	Cr	[Ar] $3d^44s^2$	29	Cu	[Ar] $3d^{10}4s^1$
25	Mn	[Ar] $3d^54s^2$	30	Zn	[Ar] $3d^{10}4s^2$

Elementele la care se ocupă substratul d, se numesc **elemente d.** Aceste 10 elemente din perioada 4 alcătuiesc **prima serie de metale tranziţionale** sau **familia scandiului..**

În cadrul aceleiaşi perioade are apoi loc, completarea substratului 4p, la următoarele 6 elemente: Ga, Ge, As, Se, Br, Kr.

$Z = 31$ Ga [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$
$Z = 36$ Kr [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$

Perioada 4 conţine 18 elemente; începe cu 2 elemente s şi se termină cu 6 elemente p dar între acestea are în plus, faţă de perioada 3, 10 elemente d.

În **perioada 5**, care conţine tot 18 elemente, popularea cu electroni are loc ca în perioada 4. Substratul 5s se completează la primele două elemente s, Rb şi Sr iar substratul 5p, la ultimele 6 elemente p, In, Sn, Sb, Te, I şi Xe, după completarea substratului d, la cele 10 elemente d, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag şi Cd, care alcătuiesc **a doua serie de metale tranziţionale** ($Z = 39 - 48$) sau **familia ytriului.**

$Z = 37$ Rb [Kr] $5s^1$ $Z = 39$ Y [Kr] $4d^15s^2$
$Z = 54$ Xe [Kr] $4d^{10}5s^25p^6$ $Z = 48$ Cd [Kr] $4d^{10}5s^2$

Scanned with OKEN Scanner

Perioada 6 conține 32 elemente și începe, de asemenea, cu două elemente s, Cs și Ba. La elementul următor, La, începe completarea penultimului substrat, 5d:

$$Z = 57 \quad \text{La} \quad [\text{Xe}]\ 5d^1 6s^2$$

La următoarele 14 elemente, avînd în vedere faptul că sarcina efectivă a nucleului crește, are loc completarea substratului 4f din penultimul strat electronic:

Z		[Xe] +	Z		[Xe] +
58	Ce	$4f^2 5d^0 6s^2$	65	Tb	$4f^9 5d^0 6s^2$
59	Pr	$4f^3 5d^0 6s^2$	66	Dy	$4f^{10} 5d^0 6s^2$
60	Nd	$4f^4 5d^0 6s^2$	67	Ho	$4f^{11} 5d^0 6s^2$
61	Pm	$4f^5 5d^0 6s^2$	68	Er	$4f^{12} 5d^0 6s^2$
62	Sm	$4f^6 5d^0 6s^2$	69	Tm	$4f^{13} 5d^0 6s^2$
63	Eu	$4f^7 5d^0 6s^2$	70	Yb	$4f^{14} 5d^0 6s^2$
64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

Aceste **14 elemente f** din perioada 6, alcătuiesc **familia ceriului** sau **lantanidele.**

În continuare, de la Hf ($Z = 72$, $[\text{Xe}]4f^{14}5d^2 6s^2$) are loc completarea substratului 5d (La, apoi Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg), Hg ($Z = 80$, $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$). Aceste **10 elemente d** alcătuiesc **a treia serie de metale tranziționale** sau **familia lantanului.**

În cele 6 elemente p, de la finele perioadei ($Z = 81 - 86$), Tl, Pb, Bi, Po, At și Rn, are loc completarea substratului 6p:

$Z = 81$ Tl $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^1$ $Z = 86$ Rn $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^6$

Perioada 7 începe cu 2 elemente s, Fr ($Z = 87$) și Ra ($Z = 88$, $[\text{Rn}]7s^2$). Urmează un element d, Ac ($Z = 89$, $[\text{Rn}]6d^1 7s^2$). În cazul celor 14 elemente care urmează, se completează substratul 5f:

Z		[Rn] +	Z		[Rn] +
90	Th	$5f^0 6d^2 7s^2$	97	Bk	$5f^9 6d^0 7s^2$
91	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	98	Cf	$5f^{10} 6d^0 7s^2$
92	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	99	Es	$5f^{11} 6d^0 7s^2$
93	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	100	Fm	$5f^{12} 6d^0 7s^2$
94	Pu	$5f^6 6d^0 7s^2$	101	Md	$5f^{13} 6d^0 7s^2$
95	Am	$5f^7 6d^0 7s^2$	102	No	$5f^{14} 6d^0 7s^2$
96	Cm	$5f^7 6d^0 7s^2$	103	Lw	$5f^{14} 6d^1 7s^2$

Scanned with OKEN Scanner

Aceste **14 elemente f** din perioada 7 alcătuiesc **familia toriului sau actinidele.**

Perioada 7 este incompletă, conţinînd doar 19 elemente din cele 32 posibile, potrivit regulei patratelor.

Elementele cu $Z = 93 - 104$ sînt radioactive şi deci instabile şi se numesc **transuraniene.**

Perioada 7 şi respectiv sistemul periodic, la ora actuală, se încheie cu două elemente d:

$Z = 104$ Ku $[Rn]5f^{14}6d^{2}7s^{2}$ $Z = 105$ Hn $[Rn]5f^{14}6d^{3}7s^{2}$

5. STRUCTURA SISTEMULUI PERIODIC

Perioada constituie o serie de elemente cu număr identic de straturi electronice. Numărul perioadei coincide cu numărul cuantic principal al stratului exterior.

Hidrogenul şi **heliul** alcătuiesc **perioada 1.** Hidrogenul este trecut fie ca primul element în grupa I-a sau VII-a, fie alături de heliu, la mijlocul tabelului, în partea superioară. Heliul, de regulă, este trecut primul în grupa gazelor rare sau inerte, numerotată grupa 0 sau VIII a.

Elementele grupelor sînt împărţite în subgrupe.

Elementele s şi p alcătuiesc **grupele principale** sau **grupele a,** notate cu **Ia, IIa ... VIIIa,** ultima numită şi grupa zero.

Elementele d şi **f** alcătuiesc **grupele secundare, b** sau **subgrupele,** notate cu **Ib, IIb ... VIIIb.** Dintre aceste elemente, distingem: **30 de elemente tranziţionale** grupate în **3 familii de cîte 10** (a scandiului, a ytriului şi a lantanului), **în perioadele 4, 5 şi 6; lantanidele** şi **actinidele** apar în **2 familii de cîte 14 elemente** (a ceriului şi a toriului), **în perioadele 6 şi 7.**

Dacă trei familii de elemente tranziţionale — Fe, Co, Ni — Ru, Rh, Pd — şi — Os, Ir, Pt — se trec într-o singură **subgrupă VIIIb,** tabelul periodic conţine 16 grupe. De obicei, ele se scriu pe trei coloane separate, notate toate VIIIb sau chiar VIIIb, IXb şi Xb.

Grupa gazelor rare este notată **VIIIa** avîndu-se în vedere configuraţia electronică a acestor elemente şi faptul că unele din ele formează combinaţii cu fluorul şi oxigenul.

Scanned with OKEN Scanner

Elementele unei familii se divid în **subfamilii** în funcţie de faptul că au în orbitalii d (f), cel mult un electron pe fiecare orbital (de ex., subfamilia scandiului, Sc, Ti, Y, Cr şi Mn) sau doi electroni (de ex., subfamilia ferului, Fe, Co, Ni, Cu şi Zn).

Numărul cuantic principal, **n**, determină perioada iar numerele azimutal, magnetic şi de spin, grupa căreia îi aparţine elementul. În sistemul periodic sînt 8 grupe avînd în vedere faptul că în stratul exterior pot fi maximum 8 electroni, denumiţi **electroni de valenţă**.

Plasarea elementelor s şi p în grupe este determinată de numărul de electroni din ultimul strat. De ex., P($3s^2 3p^3$) are 5 electroni şi ca atare aparţine grupei a V-a, Ar($3s^2 3p^6$) are 8 electroni şi aparţine grupei VIIIa etc.

Plasarea elementelor d în grupe este determinată de suma numărului de electroni s de valenţă din ultimul strat şi a electronilor d din penultimul strat. De ex., Sc ($3d^1 4s^2$) are $2 + 1 = 3$ electroni şi aparţine grupei IIIb, Fe ($3d^6 4s^2$) are $2 + 6 = 8$ electroni şi aparţine grupei VIIIb etc.

Cu ($3d^{10} 4s^1$), Ag($4d^{10} 5s^1$) şi Au ($5d^{10} 6s^1$) aparţin grupei Ib deoarece au în stratul exterior numai 1 electron, datorită transferării unui electron 4s în substratul 3d.

Cobaltul ($3d^7 4s^2$) şi nichelul ($3d^8 4s^2$), rodiul ($4d^8 5s^1$) şi paladiul ($4d^{10}$), iridiul ($5d^7 4s^2$) şi platina ($5d^9 6s^1$), nu corespund din aceste puncte de vedere, nici unei grupe şi se trec, de obicei, alături de Fe, Ru şi Os, în grupa VIIIb.

6. PERIODICITATEA PROPRIETĂŢILOR CHIMICE

● **Electronegativitatea** şi **electropozitivitatea** sînt proprietăţi calitative ale elementelor, greu de definit cantitativ. Exprimă tendinţa atomilor elementelor de a atrage sau ceda electroni şi de a se transforma în ioni negativi şi respectiv, pozitivi.

Grupa a VIII-a a celor **6 gaze inerte (rare, nobile)** încheie perioadele. Elementele grupei au stratul electronic exterior complet ocupat, ceea ce le asigură o mare stabilitate chimică. Ele nu tind să formeze ioni sau combinaţii.

Scanned with OKEN Scanner

Elementele celorlalte grupe tind să se transforme în ioni cu configurație electronică de gaz inert, pe calea cea mai scurtă: elementele cu puțini electroni în stratul exterior, cedează ușor acești electroni, trecînd în ioni pozitivi iar cele cu mulți electroni, acceptă electroni, trecînd în ioni negativi. Elementele electropozitive, cu sarcină nucleară mică cedează electroni; elementele electronegative, cu sarcină nucleară mare, atrag electroni.

Electronegativitatea (în opoziție cu electropozitivitatea) crește în perioade, de la stînga la dreapta și în grupe, de jos în sus.

Creșterea sarcinii pozitive a nucleului în perioade — și a volumului atomic — în grupe, concomitent cu creșterea numărului atomic, sînt responsabile de aceste fapte și fac ca elementul cel mai electronegativ să fie fluorul (sistemul periodic, sus în dreapta), diametral opus cu elementul cel mai electropozitiv, franciul.

Atomii neutri cedează (acceptă) electroni mai ușor decît ionii lor, din cauza excesului (deficitului) de sarcină pozitivă a ultimilor. Configurația de gaz inert a ionilor metalelor alcaline se realizează mai ușor decît în cazul metalelor alcalino-pămîntoase; în mod similar, se pune problema elementelor din grupa VIIa care sînt cele mai electronegative.

Elementele electronegative se numesc **nemetale (metaloizi)**, trec ușor în ioni negativi, în stare elementară sînt gazoase sau ușor volatile, rele conducătoare de căldură și electricitate și sînt plasate în colțul din dreapta-sus al sistemului periodic.

Elementele electropozitive, numite **metale**, au toate aceste caracteristici, opuse. Trecerea de la un grup la altul se face continuu. Elementele situate de o parte și de alta a unei aproximative linii de demarcație, adică elementele B, Si, As, Te, At și Al, Ge, Sb, Po se numesc **semimetale** și au proprietăți intermediare. Toate acestea sînt valabile, îndeosebi, pentru grupele principale.

Electropozitivitatea metalelor tranziționale (din grupele secundare), scade de sus în jos, deci invers, comparativ cu metalele din grupele principale.

● **Valența** elementelor reprezintă capacitatea lor de combinare cu alte elemente. Este o noțiune însă insuficient precizată.

Valența maximă a unui element este numărul maxim de atomi

Scanned with OKEN Scanner

de hidrogen sau echivalenţi ai acestuia, cu care elementul respectiv se poate combina. Corespunzător valenţei maxime, elementele celor opt grupe ale sistemului periodic, pot forma următoarele hidruri, fluoruri şi următorii oxizi:

Grupa							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
RH	RH_2	RH_3	RH_4	RH_3	RH_2	RH	—
RF	RF_2	RF_3	RF_4	RF_5	RF_6	RF_7	RF_8
R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4

Valenţa maximă a unui element nu corespunde, în toate cazurile, grupei din care face parte. Astfel, ea corespunde grupei, în fluoruri şi oxizi iar în hidruri creşte de la extreme, către grupa IVa. Valenţa 8 este atinsă în puţine combinaţii: RuO_4, OsO_4, OsF_8, XeF_8.

În combinaţii de două elemente nu apar valenţe mai mari de 8.

Regula lui Abegg şi Bodländer precizează că suma valenţelor faţă de hidrogen şi oxigen a elementelor din grupele IV—VIII, este egală cu 8. Valenţa faţă de hidrogen se află scăzînd numărul grupei din cifra 8.

Valenţa pozitivă este caracteristică elementelor grupelor principale Ia — IIIa; valenţa negativă, grupelor principale IVa—VIIa. Metalele tranziţionale sînt aproape toate polivalente; în starea de valenţă superioară au comportament de nemetale iar în cea inferioară, de metale.

● **Starea de oxidare** a unui element este sarcina electrică, reală sau formală, pe care o are elementul respectiv, într-o combinaţie chimică. Ea substituie noţiunea de valenţă şi este mai bine definită.

Semnul sarcinii electrice atribuite elementului depinde de electronegativitatea celuilalt element din combinaţie. De ex., Cl este într-o stare de oxidare negativă (1—) în ClNa şi pozitivă (1+) în Cl_2O.

Fluorul şi oxigenul sînt electronegative în toate combinaţiile şi au stările de oxidare 1— şi respectiv, 2—.

Pe această bază, metalele alcaline (grupa Ia) şi cele alcalino-pămîn-

Scanned with OKEN Scanner

toase (grupa IIa) au, în combinațiile lor, stările de oxidare 1 + și respectiv, 2+.

Evidențierea stărilor de oxidare, în formule, se face astfel:

$NaCl$	Na_2O	Al_2O_3	Cl_2O	Cl_2O_7
Na^+Cl^-	$2Na^+O^{2-}$	$2Al^{3+}3O^{2-}$	$2Cl^+O^{2-}$	$2Cl^{7+}7O^{2-}$

Stările de oxidare maxime ale elementelor sînt:

- pozitive și egale cu numărul grupei, în combinațiile cu elementele mai electronegative;
- negative și egale cu diferența (8—numărul grupei), în combinațiile cu elementele mai electropozitive.

Hidrogenul în diverse combinații, **apare în stări de oxidare pozitive sau negative** ceea ce face ca, în hidruri, valența elementelor să nu corespundă numărului grupei. Starea 1− (H^-) există în hidrurile elementelor grupelor I—III; starea 1+ sau 1— în hidrurile elementelor grupei IVa, elementele fiind în starea 4+ sau 4—; starea 1+ (H^+), în hidrurile elementelor grupelor V—VII, elementele fiind în stări de oxidare negative, egale cu diferențele (8—numărul grupei).

Suma stărilor de oxidare maxime, în valoare absolută pozitive și negative, în cazul elementelor care apar în mai multe stări de oxidare (exclusiv hidrogenul), este egală cu 8.

- **Aciditatea (caracterul acid) și bazicitatea (caracterul bazic)** adică **tăria (gradul de disociere) acizilor și hidroxizilor** variază paralel cu electronegativitatea, în cazul acidității și paralel cu electropozitivitatea, în cazul bazicității.

În perioade, bazicitatea hidroxizilor scade iar aciditatea hidracizilor și oxoacizilor crește, de la stînga la dreapta. De ex.: $NaOH$ — — bază tare, $Mg(OH)_2$ — bază slabă, $Al(OH)_3$ — caracter amfoter, H_2S — acid slab și HCl — acid tare.

În grupe, caracterul acid al hidracizilor crește de sus în jos (HI este mai tare ca HCl) iar cel al oxoacizilor scade de sus în jos; de ex., tăriile unor acizi din diverse grupe sînt: în grupa IVa, H_2SiO_4 (acid ortosilicic) > $H_2[Sn(OH)_6]$ (acid hexahidroxostanic); în grupa Va, H_3PO_4 (acid ortofosforic) > $H[Sb(OH)_6]$ (acid hexahidroxoantimonic); în grupa VIa, H_2SO_4 (acid sulfuric) > H_6TeO_6 (acid teluric) și în grupa VIIa, $HClO_4 \cdot H_2O$ (acid percloric) > $HIO_4 \cdot 2H_2O$ (acid periodic).

Scanned with OKEN Scanner

Elementele tranziționale, din grupele secundare, din cauză că apar în mai multe stări de valență, nu se supun acestor reguli. În stările inferioare de valență, ele au un caracter bazic iar în cele superioare, un caracter acid.

7. PERIODICITATEA PROPRIETĂȚILOR FIZICE

Proprietățile fizice ale elementelor, cu periodicitate, sînt: densitățile, volumele atomice, razele atomice, razele ionice, punctele de topire și de fierbere, energiile de ionizare, spectrele optice și proprietățile magnetice.

● **Volumul atomic** este volumul unui atom-gram dintr-un element. Volumele atomice descresc, în perioade (de la cca 70 cm^3 la cîțiva cm^3), în ordinea: metale alcaline, gaze rare, metale alcalino-pămîntoase, halogeni, elementele grupei VI etc. În grupe, volumele atomice cresc de sus în jos, datorită creșterii numărului de straturi electronice. Elementele tranziționale și cele de la mijlocul sistemului periodic au cele mai mici volume atomice.

● **Razele atomice** prezintă o periodicitate similară cu a volumelor atomice. Ele sînt de ordinul angströmilor (2,72Å Cs, 1,58 Å Li, 2,24 Å Ba, 1,12Å Be, ~ 0,6Å O etc.), majoritatea valorilor oscilînd în jurul cifrei de 1Å.

● **Razele ionice** diferă de cele atomice: $r_{cation} < r_{atom} < r_{anion}$. Depind periodic de numărul atomic, Z. În perioade, razele cationilor scad de la stînga la dreapta (1,49 Å $Rb^+ \rightarrow$ 0,62 Å Mo^{6+}). În grupe, razele cationilor și anionilor cresc de sus în jos (0,34 Å $Be^{2+} \rightarrow$ 1,47 Å Ba^{2+}, 1,33Å $F^- \rightarrow$ 2,20Å I^- etc.).

● **Punctele de topire și de fierbere** variază periodic deoarece depind de caracteristicile atomilor (volum, sarcină etc.). Atomii elementelor cu volum mic, care se leagă covalent (puternic) se topesc la temperaturi mai ridicate decît atomii cu volum mare care se leagă ionic. În perioade, p.t. și p.f. cresc de la extremități, către grupa IVa și în subgrupe, cresc cu Z.

Gazele monoatomice au cele mai joase temperaturi de topire (de ex., He la 25 atm, —272,1°C). Între grupa IVa și Va se înregistrează diferențe mari ale p.t. (de ex., diamant, 3500°C iar azot, —210°C).

Scanned with OKEN Scanner

P.t. mari se întîlnesc în perioada 4 (Ti 1690°, Fe 1539° etc.), în perioada 5 (Mo 2610°, Ru 2427° etc.) și în perioada 6 (W 3380°, Os 2700°, Pt 1770° etc.).

● **Energiile de ionizare ale atomilor,** în perioade, cu mici neregularități, cresc de la stînga la dreapta; în grupe descresc de sus în jos. Cele mai mari energii de ionizare ale primului electron, le au gazele rare (descresc de la He la Rn), apoi halogenii etc., iar cele mai mici, metalele alcaline.

La același atom, energiile de ionizare cresc pentru fiecare electron îndepărtat. Creșterea este mică pentru electronii unui strat și mare pentru electronii din două straturi succesive. În acest mod se pot determina nivelele energetice ale atomilor.

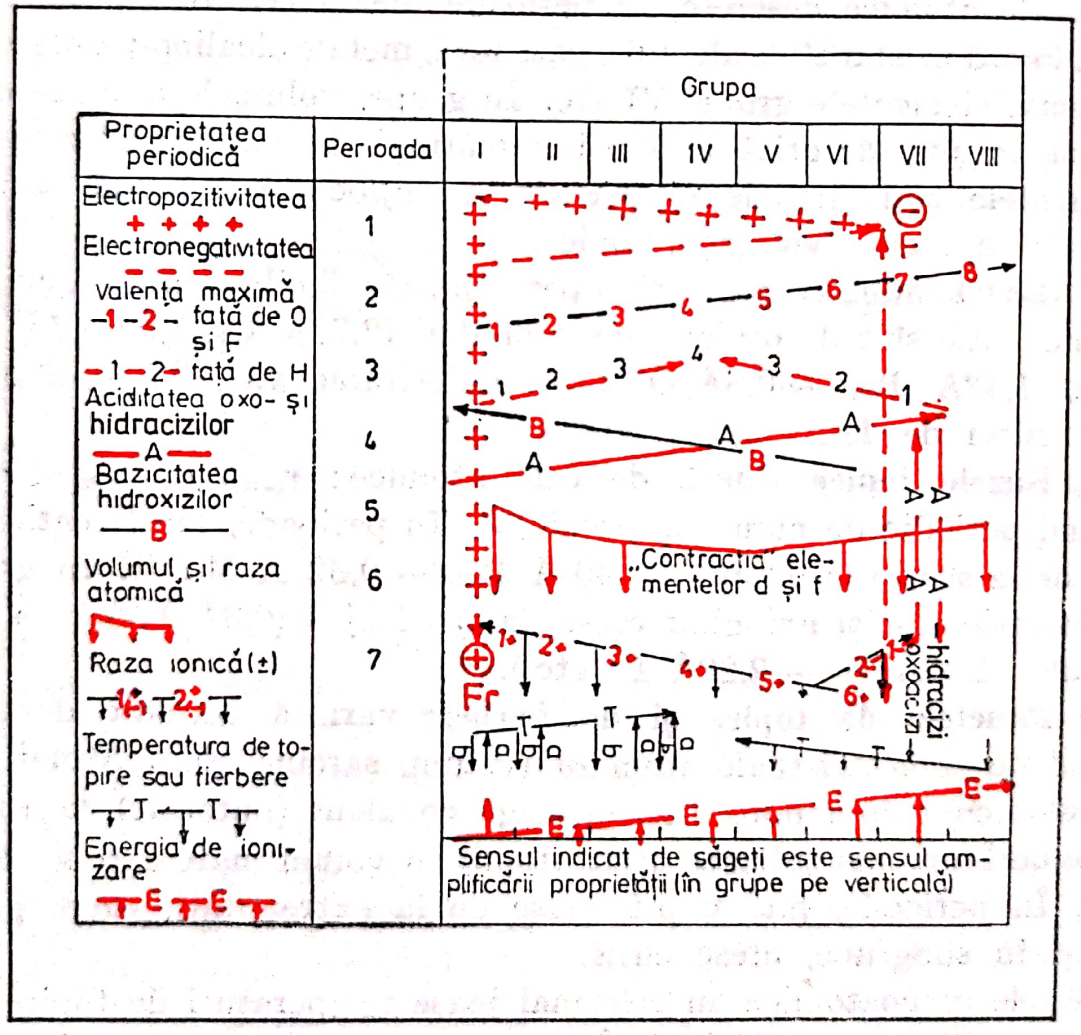


Fig. 46. — Reprezentarea aproximativă a periodicității unor proprietăți ale elementelor

Scanned with OKEN Scanner

● **Spectrele optice,** mai exact cele electronice, se datoresc electronilor din straturile exterioare ale atomilor, denumiți **electroni de valență.** Atomii elementelor din aceeași grupă dau spectre optice asemănătoare.

CONCLUZII:

1) Sistemul periodic al elementelor este reprezentarea grafică a legii periodicității potrivit căreia, proprietățile elementelor sînt funcție periodică de numărul atomic.
2) Proprietățile elementelor sînt aperiodice și periodice.
3) Sistemul periodic se obține prin înșiruirea elementelor, în ordinea crescătoare a numărului atomic, întreruperea și reluarea operației, sub șirul precedent, astfel încît să rezulte șapte șiruri orizontale denumite perioade și coloane denumite grupe care conțin elemente cu proprietăți asemănătoare.
4) Periodicitatea elementelor depinde de anumite valori ale numărului atomic Z și corespunde cu straturile electronice.
5) Ordinea formării straturilor electronice poate fi urmărită pe baza sistemului periodic.
6) Prima perioadă este formată din două elemente s. Celelalte perioade încep cu două elemente s și se termină cu șase elemente p. Între acestea, în perioadele 4, 5 și 6 se află, corespunzător, trei familii de cîte zece elemente tranziționale d iar în perioadele 6 și 7, două familii de elemente f, denumite lantanide și actinide.
7) Proprietățile chimice și o serie de proprietăți fizice ale elementelor variază periodic.
8) Sistemul periodic prezintă o importanță covîrșitoare pentru sistematizarea cunoștințelor chimice pentru înțelegerea, explicarea și prevederea faptelor experimentale.

Scanned with OKEN Scanner

Legături chimice

1. SCURT ISTORIC

Noţiunile de legătură chimică şi de valenţă au fost utilizate înainte de cunoaşterea structurii atomului deoarece, în natură, marea majoritate a atomilor sînt legaţi chimic, atomi liberi, cu stabilitate mare a învelişurilor electronice, fiind foarte rari (gaze rare şi metale în stare de vapori).

Legătura chimică este rezultatul interacţiunii învelişurilor exterioare, electronice, ale atomilor, din care rezultă o **combinaţie chimică.**

Teoriile referitoare la legătura chimică au la bază teoria atomică a lui Dalton din care s-a născut şi noţiunea de **moleculă.**

Teoria electrochimică (dualistă) a lui Berzelius (1819) admitea formarea compuşilor chimici, din atomi încărcaţi pozitiv şi negativ care se atrag prin forţe electrostatice. Evident, ea nu putea explica formarea moleculelor biatomice ale gazelor, a compuşilor organici, a neelectroliţilor sau înlocuirea în acidul acetic a unui element puternic electropozitiv (H) cu unul electronegativ (Cl) pentru a se forma acid cloracetic.

Teoria unitară a lui Dumas (1834) prezenta legătura chimică ca pe o „forţă chimică de natură specială".

Frankland (1853) şi Kekulé (1858) au introdus noţiunea de **valenţă,** concepută iniţial ca un număr (capacitate de combinare) şi cîştigînd apoi înţelesul de **forţă de legătură** între atomii unui compus (Cannizzaro, 1856).

Teoria electronică a electrovalenţei şi a covalenţei a fost enunţată de către Kossel şi Lewis (1916) şi Langmuir (1919) pe baza teoriei lui Bohr asupra structurii atomului.

Scanned with OKEN Scanner

Teoria mecanic-cuantică a covalenței explică formarea legăturilor chimice prin modificarea straturilor exterioare de electroni și a fost elaborată după 1926 de către Schrödinger, Heisenberg, Pauli, Hund, Heitler, London, Hückel, Mulliken, Pauling și alții.

2. CLASIFICAREA LEGĂTURILOR CHIMICE

Teoria legăturii chimice este problema centrală a chimiei moderne. Ea este esențială pentru a înțelege varietatea compușilor chimici, mecanismul formării lor, compoziția, structura și proprietățile acestora.

În concepția actuală, legătura chimică este **electrică** ca origine și se realizează prin **electronii de valență.**

● **Legătura ionică, heteropolară sau electrovalența** constă din atracția coulombiană dintre ioni de semn contrar. Ionii pot avea diferite sarcini electrice dar într-un compus, suma algebrică a sarcinilor tuturor ionilor este nulă. Energia legăturii ionice este de ordinul zecilor de kilocalorii.

● **Legătura covalentă, homeopolară sau atomică** se realizează prin perechi de electroni comuni ambilor atomi. Este o legătură în adevăratul sens, datorată unor forțe de schimb cu acțiune dirijată. La formarea perechii de electroni pot participa ambii atomi sau numai unul, în care caz legătura se **numește coordinativă sau dativă** (de ex., în ionii complecși). Există covalențe simple (o pereche de electroni) și multiple (2, 3 perechi de electroni). Energia legăturii covalente este de ordinul sutelor de **kilocalorii.**

● **Legătura metalică** se realizează prin unii electroni puși în comun de atomii metalelor în stare solidă sau lichidă.

În toți compușii, legăturile nu sînt pure ci au un caracter intermediar, parțial ionic și parțial covalent. Cantitatea de caracter ionic se stabilește grosier, din diferența electronegativităților (Δx); dacă $\Delta x > 1{,}7$, legătura este peste 50% ionică; dacă $\Delta x \approx 1{,}7$, legătura este 50% ionică și 50% covalentă; dacă $\Delta x < 1{,}7$, legătura este probabil, covalentă.

Între molecule pot exista legături slabe:

● **Legătura (puntea) de hidrogen** se formează între doi atomi cu electronegativitate mare, din două molecule diferite, prin inter-

Scanned with OKEN Scanner

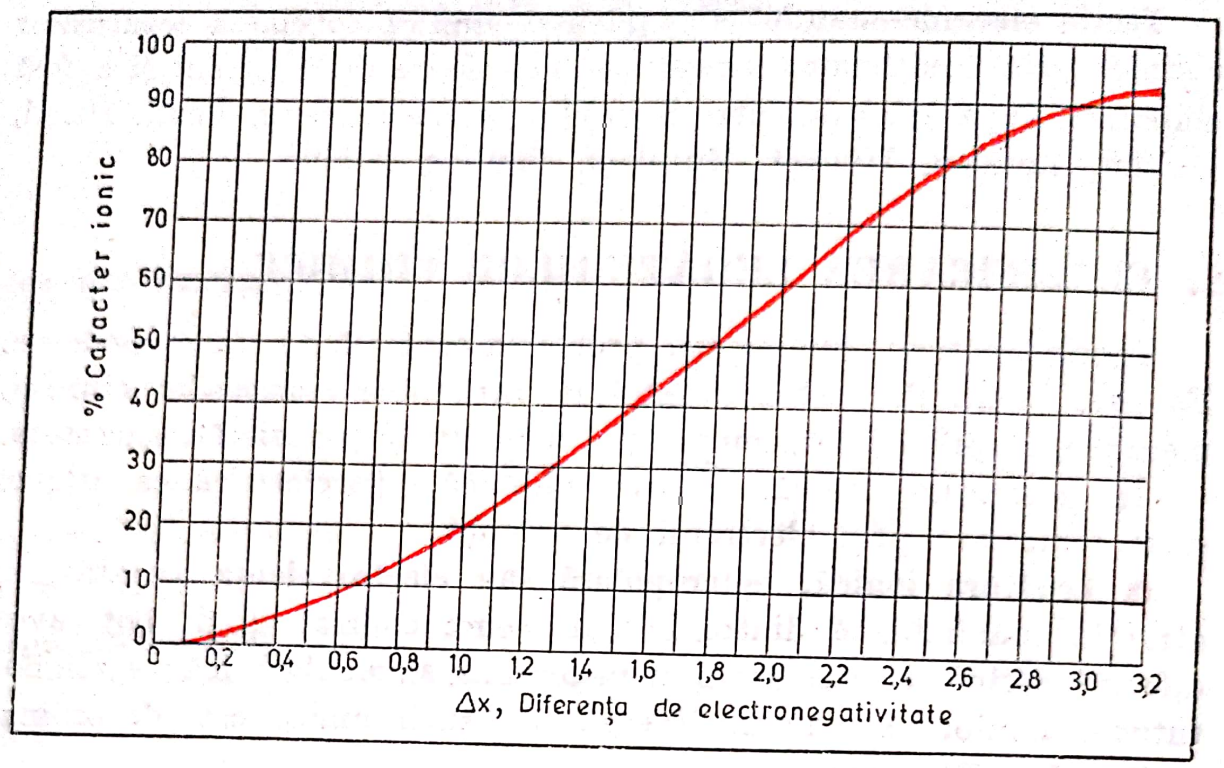


Fig. 47. — Relația dintre caracterul ionic al legăturii chimice simple și diferența de electronegativitate

mediul unui atom de hidrogen. Este de natură electrostatică. Are o tărie de sub 10 kcal.

● **Legătura van der Waals**, poate fi de tip dipol-dipol, dipol-moleculă nepolară și moleculă nepolară-moleculă nepolară. Energia acestor legături este de circa 1 kcal.

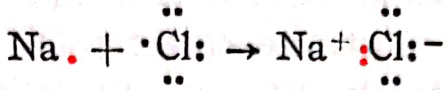
3. NATURA ȘI FORȚA MOTOARE A LEGĂTURII CHIMICE

Legăturile chimice rezultă din interacțiunea electronilor din straturile exterioare ale atomilor, denumiți electroni de valență.

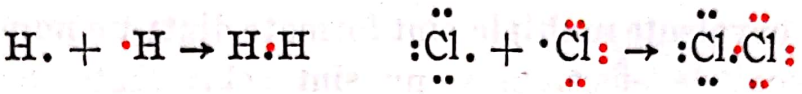
● **Legătura ionică** se formează prin **transferul de electroni** de la atomii donori la cei acceptori, în urma căruia rezultă ioni de semne opuse care se atrag electrostatic. Fiecare ion își realizează, în acest

Scanned with OKEN Scanner

mod, un înveliş electronic exterior din opt electroni (octet). Spre exemplu,



● **Legătura covalentă** se realizează prin **punerea în comun a unei perechi de electroni participanţi,** ca de exemplu:



Teoria electronică clasică are ca principiu de bază faptul că **atomii elementelor se combină pentru a-şi realiza un înveliş electronic exterior de opt electroni (octet) sau de doi electroni (dublet, în cazul hidrogenului), asemănător cu cel al gazului inert cel mai apropiat.**

Stabilitatea mare a dubletului sau octetului electronic, în stratul exterior, face ca gazele rare să fie aproape inerte chimic.

Formarea acestor configuraţii electronice are loc prin **transfer** sau prin **participare cu electroni,** rezultînd **combinaţii ionice** şi respectiv, **covalente.**

Regula octetului este însă un caz particular al unei reguli generale şi nu numai ea este forţa motoare de formare a legăturii chimice. Ea este valabilă pentru elementele perioadei 2. Atomii elementelor din celelalte perioade, pot forma combinaţii de 10, 12 şi 14 electroni în stratul exterior; atomii elementelor tranziţionale pot forma cationi cu 18 electroni în straturile exterioare, care nu mai sînt **izoelectronici** cu gazele rare. Regula octetului nu este valabilă nici în combinaţiile complexe.

Mecanica cuantică explică modul real de formare a legăturii chimice şi natura ei, pe care fizica clasică nu le poate lămuri. Rezolvarea ecuaţiei lui Schrödinger, pentru molecule, permite aflarea densităţii electronice în acestea. Formarea legăturii chimice între atomi se datoreşte unui cîştig de stabilitate. În prima fază, atomii trec din starea fundamentală în una excitată, în care orbitalii atomici ai ultimului strat se transformă în **orbitali hibrizi echivalenţi** ceea ce duce la o pierdere a stabilităţii; apoi orbitalii hibrizi se stabilizează

Scanned with OKEN Scanner

realizînd legătura chimică. Aceasta este asigurată de doi electroni descriși de o funcție de undă moleculară, cu spini antiparaleli, conform principiului lui Pauli. În acest mod, utilizînd **teoria hibridizării orbitalilor atomici,** pot fi construite corect toate moleculele. **Structura electronică a unei molecule este cu atît mai stabilă, cu cît este mai simetrică. Într-o moleculă se stabilește cel mai mare număr posibil de legături chimice,** aceasta asigurînd maximum de stabilitate.

Legăturile covalente multiple sînt formate dintr-un număr corespunzător de perechi de electroni și nu sînt echivalente. Se obișnuiește ca un electron să fie simbolizat, printr-un punct iar o legătură covalentă (o pereche de electroni), printr-o liniuță; legăturile duble și triple se reprezintă prin două, respectiv trei liniuțe.

Legătura coordinativă duce la formarea **ionilor complecși** sau a **complecșilor (aducților)** prin legarea particulelor sau moleculelor deficiente în electroni, de molecule la care există **perechi de electroni neparticipanți.** Deoarece perechea de electroni provine de la un singur atom, atomul donor capătă o **sarcină formală pozitivă** iar cel acceptor, una **negativă.**

Din diagramele de difracție a razelor X, se observă că densitatea electronică scade la zero, între atomi, **în compușii ionici** și la o valoare finită **în compușii covalenți.**

4. FACTORI DETERMINANȚI AI TIPULUI DE LEGĂTURĂ CHIMICĂ

Există o serie de factori, mai mult sau mai puțin bine definiți, cu ajutorul cărora se poate prevedea natura legăturii chimice.

● **Combinarea atomilor duce la obținerea unor sisteme mai stabile, mai sărace în energie decît atomii în stare liberă.** Marea majoritate a atomilor, în afara gazelor rare, în condiții obișnuite, sînt legați chimic. Combinația chimică este cu atît mai stabilă, cu cît la formarea ei se degajă mai multă energie.

● **Elementele care cedează ușor electronii de valență** (grupele Ia și IIa) **(trecînd în ioni pozitivi) în contact cu elementele care**

Scanned with OKEN Scanner

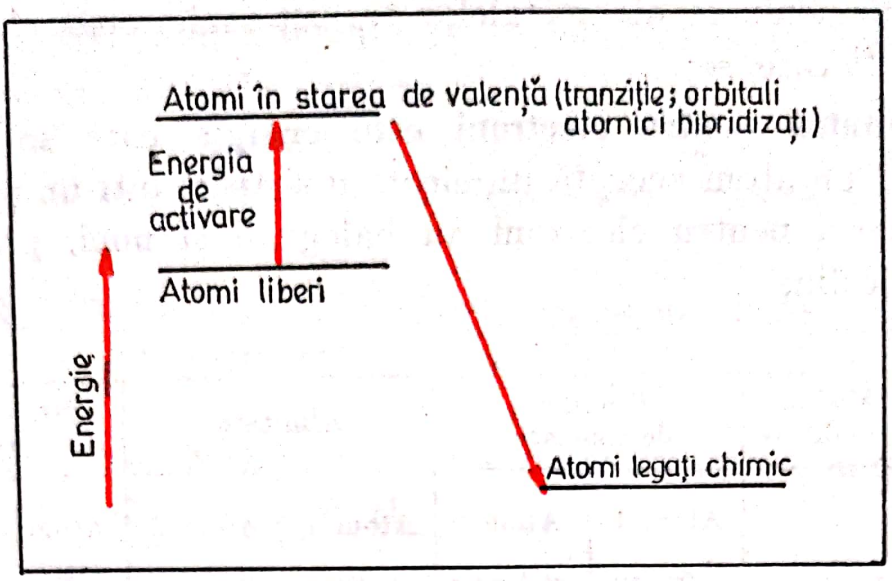


Fig. 48. — Relația dintre energiile atomilor liberi în starea fundamentală, de tranziție și ale atomilor legați chimic

acceptă ușor electroni (grupele VIa și VIIa), **(trecînd în ioni negativi) tind să formeze combinații ionice.** Atomii elementelor din grupele IVa, Va, VIa, VIIa formează **legături covalente.** Atomii elementelor din partea stîngă a sistemului periodic precum și ai elementelor tranziționale formează **legături metalice.**

● **Electronegativitatea** este capacitatea atomilor de a trece în ioni negativi. Se exprimă printr-un număr (F 4,0, O 3,5, N 3,0 Cl 3,0, H și halogenii $\approx 2{,}0$, metalele tranziționale $\lessapprox 1{,}7$ etc.). Din electronegativități (x) și diferențele lor (Δx), se poate estima că, între elemente se formează legături ionice, dacă Δx este mare, covalente, dacă $x > 1{,}7$ și Δx este mic sau metalice, dacă $x \leqslant 1{,}7$ (metale) sau x și Δx sînt mici (aliaje). Electronegativitatea depinde de energia de ionizare și de afinitatea pentru electroni.

● **Energia de ionizare** este energia necesară îndepărtării electronilor dintr-un atom al unui element în stare gazoasă, pentru a-l transforma într-un ion pozitiv. Este o mărime bine definită calitativ și cantitativ. Energia de ionizare a atomului de hidrogen fiind mai mare, protonul (H^+) nu apare liber în reacțiile chimice. Energiile de ionizare ale electronilor exteriori scad, în grupele sistemului periodic, datorită ecranării de către un număr crescînd de electroni din straturile interioare și cresc în perioade, datorită creșterii sarcinii nucleului și ecranării reciproce slabe a electronilor din același strat exterior.

Scanned with OKEN Scanner

Energiile de ionizare ale metalelor tranziționale cresc lent și progresiv, în fiecare serie.

● **Afinitatea pentru electroni** este energia care se eliberează atunci cînd un atom acceptă un electron și trece într-un ion negativ. Afinități mari pentru electroni au halogenii și mici, practic nule, metalele alcaline.

Tipul legăturii	Mod de realizare	Energie de ionizare		Afinitate		Nr. de electroni exteriori	
		Atom 1	Atom 2	Atom 1	Atom 2	Atom 1	Atom 2
IONICĂ	Transfer	mică	mare	mică	mare	mic	mare
COVALENTĂ	Participare	mare	mare	mare	mare	mare	mare
METALICĂ	Electroni mobili	mică	mică	mică	mică	mic	mic

● **Valența** reprezintă numărul electronilor din stratul exterior (de valență), pe care un atom îi poate ceda, primi sau pune în comun, la formarea unei combinații chimice.

● **Numărul (starea) de oxidare, (N.O.),** este numărul de sarcini electrice pe care le-ar avea atomul într-un compus, dacă electronii ar fi atribuiți acestui atom, în mod convențional. Este un număr întreg și permite precizarea, simplă, a valenței elementelor în compuși chimici, precum și stabilirea ecuațiilor de echilibru a reacțiilor de oxido-reducere.

Ținînd cont de electroneutralitatea combinațiilor, numerele de oxidare ale atomilor (N.O.) se stabilesc după următoarele reguli:

● N.O. = 0, pentru atomii din substanțele elementare, deoarece moleculele acestora se formează prin participare cu electroni și nu prin transfer de electroni între atomi.

● N.O. al ionilor monoatomici, în substanțele ionice, este egal cu numărul electronilor primiți sau cedați.

Scanned with OKEN Scanner

● N.O. al atomilor, în combinaţii covalente, se atribuie începînd cu elementul cel mai electronegativ.

Se remarcă următoarele:

Fluorul, cel mai electronegativ element, are întotdeauna N.O. = = 1−.

Oxigenul are în compuşi N.O. = 2−, în afară de OF_2, în care N.O. = 2+ şi de peroxizi, în care N.O. = 1−, deşi valenţa sa este 2.

Hidrogenul are N.O. = 1+, însă în hidrurile metalice N.O. = = 1−, corespunzător ionului H^-.

Nomenclatura modernă a compuşilor chimici se bazează pe numerele de oxidare, ca de ex.: $FeCl_2$, clorură de fer (II) şi $FeCl_3$, clorură de fer (III); după vechea nomenclatură se numeau clorură feroasă şi respectiv, clorură ferică.

● **Energiile de reţea şi de solvatare** sînt alţi factori de care trebuie să se ţină seama la formarea legăturilor chimice.

În unele cazuri, se constată un bilanţ energetic defavorabil la formarea unei combinaţii, dacă se iau în considerare numai schimburile de energie dintre atomi, ceea ce ar trebui să se soldeze cu nerealizarea legăturii chimice, ca de ex., formarea NaCl, a ionilor O^{2-}, S^{2-} etc.

Ionii pozitivi atrag, electrostatic, în jurul lor, ioni negativi, iar aceştia, mai departe, alţi ioni pozitivi etc., ceea ce duce la realizarea unei construcţii geometrice spaţiale, denumită **reţea cristalină ionică**. Aranjarea ionilor în reţea depinde de razele relative ale ionilor, de valenţele şi de polarizabilităţile lor (măsura în care se deformează învelişul lor electronic). Din determinări experimentale şi din calcule făcute pe considerente electrostatice, pe baza legii lui Coulomb, se constată că la formarea reţelelor cristaline se degajă **energii de reţea** atît de mari, încît compensează deficitul de energie de la ionizarea atomilor, fapt ce duce la formarea legăturii chimice.

Dacă ionizarea are loc în soluţii, este necesar să fie compensată energia de reţea. Aceasta se realizează prin **energia de dizolvare**. Ionii din reţea se unesc prin legături slabe cu moleculele solventului, prin procesul de **solvatare (hidratare,** în cazul apei), cu care ocazie se eliberează energii mari de dizolvare (proces exoterm) care com-

Scanned with OKEN Scanner

pensează energiile de rețea. Ionii formați pot participa la formarea unor noi legături chimice. Energiile de hidratare ale ionilor cresc cu raza și valența acestora.

● **Dimensiunile atomilor și ionilor** permit estimarea tipului de legătură chimică care se va realiza.

Atomii cu dimensiuni mici tind să formeze covalențe, spre deosebire de cei cu înveliș electronic similar dar cu dimensiuni mai mari. De aceea, în perioade tendința spre covalențe crește de la stînga la dreapta iar în grupe, de jos în sus.

Cea mai mare tendință de a forma covalențe o are carbonul.

Cationii cu raze mici (ai metalelor tranziționale) tind să formeze covalențe, spre deosebire de cei ai metalelor din grupele principale, care au raze cationice mari.

Covalența este influențată de raportul razelor ionice ale ionilor care se combină, fiind favorizată de o rază mică a cationului și mare a anionului.

Hidrogenul și carbonul formează aproape exclusiv covalențe. Protonul H^+ avînd volum foarte mic, pătrunde adînc în straturile de electroni ale elementelor, formînd imediat covalențe, fapt pentru care nu apare liber în reacțiile chimice. Carbonul avînd patru electroni în stratul L, nu-i poate pierde deoarece ar fi necesare energii de ionizare enorme și de aceea formează covalențe.

● **Unele proprietăți fizice** dau indicații asupra tipului de legătură chimică. Astfel, combinațiile ionice au puncte de topire și de fierbere mai mici decît combinațiile covalente.

5. LEGĂTURA IONICĂ

Legătura ionică este o forță coezivă care poate apare între doi atomi de tipuri diferite: unul electropozitiv, care pierde electroni și se transformă într-un ion încărcat pozitiv, denumit cation și unul electronegativ, care acceptă electroni și se transformă într-un ion încărcat negativ, denumit anion. Valențele atomilor respectivi

Scanned with OKEN Scanner

se numesc **electrovalenţe** şi sînt egale cu sarcinile ionilor corespunzători.

Capacitatea elementelor de a forma ioni simpli este determinată de structura electronică a atomilor şi poate fi estimată din potenţialele de ionizare şi din afinităţile pentru electroni. Elementele cu potenţiale de ionizare joase (grupele Ia, IIa) vor forma cationi iar cele cu potenţiale mari (grupele VIIa, VIa), vor forma anioni. În consecinţă, legături ionice se vor forma între atomii elementelor cu electronegativităţi foarte diferite. Atomii diverselor grupe vor da ioni mono-, bi- şi trivalenţi (Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, F^-, Cl^-, I^-, O^{2-} etc.), în compuşi ca NaF, KI, $MgCl_2$, $AlCl_3$, Na_2O, Al_2O_3 etc. În compuşii metalelor alcaline cu halogenii, legătura chimică este parţial covalentă.

Compuşii alcătuiţi din ioni simpli sînt relativ puţini. Există mulţi compuşi ionici formaţi din cationi ai metalelor şi anioni ai acizilor, îndeosebi oxigenaţi. În complecşi sau ioni poliatomici, ca SO_4^{2-}, $Fe(CN)_6^{4-}$, O_2^{2-} etc. sarcina totală se repartizează uniform asupra tuturor atomilor.

Legătura ionică fiind **de natură electrostatică**, reprezintă forţa de atracţie dintre ionii cu sarcini opuse, conform legii lui Coulomb. **Stabilizarea coulombică** este eficientă pentru distanţe inter-ionice de ordinul cîtorva pînă la 100 Å.

Caracteristicile legăturii ionice sînt următoarele:

- Este **ne-direcţionată** (ne-orientată). Ionii, asemănător unor sfere încărcate electric, au cîmpul de forţe distribuit uniform în toate direcţiile. Prin urmare ei pot atrage ioni de semn contrar din orice direcţie.
- Este **nesaturată** deoarece un ion poate atrage în jurul său mai mulţi ioni de semn contrar, corespunzător dimensiunilor acestora, fără a-şi compensa cîmpul de forţe. În stare solidă, fiecare ion este, în general, înconjurat de 4, 6 sau 8 ioni de semn contrar.
- Este **puternică** pentru distanţele inter-ionice din reţelele cristaline şi slăbeşte cu creşterea acestor distanţe, în conformitate cu legea lui Coulomb.

Scanned with OKEN Scanner

Configurațiile electronice ale ionilor sînt:

- identice cu a heliului, $1s^2$: H^-, Li^+, Be^{2+};
- „ „ „ neonului, $2s^22p^6$: N^{3-}, O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+};
- „ „ „ argonului, $3s^23p^6$: S^{2-}, Cl^-, K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+};
- „ „ „ kriptonului, $4s^24p^6$: Se^{2-}, Br^-, Rb^+, Sr^{2+}, Y^{3+};
- „ „ „ xenonului, $5s^25p^6$: Te^{2-}, I^-, Cs^+, Ba^{2+}, La^{3+}, Ce^{4+};
- „ „ „ radonului, $6s^26p^6$: Po^{2-}, Fr^+, Ra^{2+}, Th^{4+};
- anormale: de gaz pseudo-inert (Cu^+, Zn^{2+}, Ag^+, Cd^{2+}, In^{3+}, Au^+, Hg^{2+}), de perechi inerte (Ga^+, In^+, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}) și neregulate (ioni diatomici, ca Hg^+—Hg^+, ioni derivați de la elemente tranziționale, ca Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Mn^{2+} și de la lantanide și actinide, ca Ce^{3+}, Eu^{2+} etc.).

Structura compușilor ionici corespunde unei aranjări a ionilor în rețea, conformă cu cea mai mare compactitate posibilă și cu respectarea neutralității electrice a întregului cristal. Absența orientării și saturației legăturilor ionice face ca starea energetică cea mai avantajoasă (mai joasă) să se obțină atunci cînd un ion este înconjurat de numărul maxim posibil de ioni de semn contrar, număr limitat de respingerile electrostatice dintre ultimii. Acest număr se numește **număr de coordinație** al ionului. De exemplu, în NaCl și CsCl, numerele de coordinare sînt egale cu 6 și respectiv 8.

Structura compușilor ionici în stare solidă este determinată numai de factori geometrici, adică de **numărul de ioni diferiți** și de **raportul razelor cationului și anionului.** Pentru valori ale acestui raport de 0,41 — 0,73, coordinarea este octaedrică iar pentru 0,73 — — 1,37, cubică, etc. Astfel, în cazul ionilor Na^+ și Cl^-, cu raze de 0,98 Å și 1,81 Å, raportul razelor este 0,54 și ca urmare, coordinarea este cubică, adică numărul de coordinare este 6. O astfel de coordinare se realizează în rețele cristaline tip cub simplu (NaCl) și cub centrat (CsCl).

Razele ionice se determină experimental, pe baza aditivității razei cationului și anionului. Ele sînt diferite la diferite numere de coordinare. Se constată că: în aceeași perioadă cationii au raze mai mici decît anionii (Li, $r = 1{,}52$ Å $>$ F, $r = 0{,}64$ Å iar Li^+, $r = 0{,}60$ Å $< F^-$, $r = 1{,}36$ Å); cationii izoelectronici (cu aceeași configurație

Scanned with OKEN Scanner

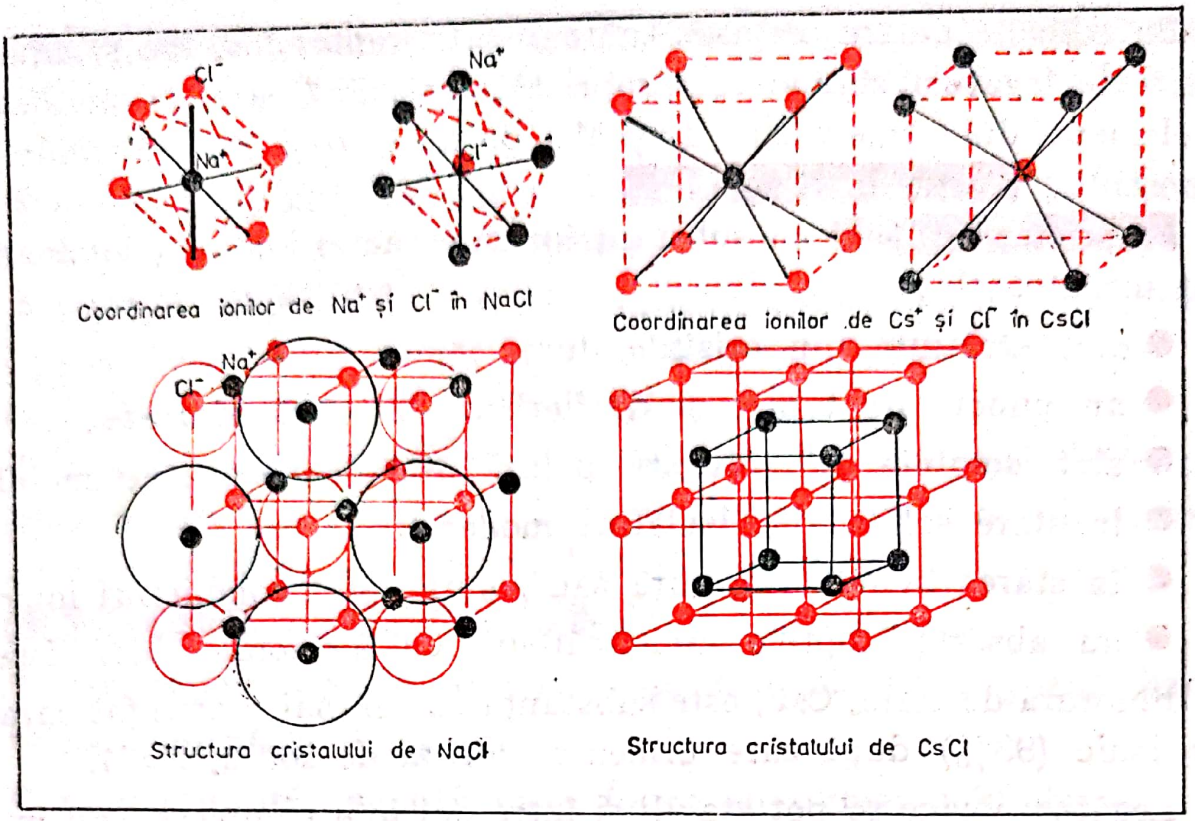


Fig. 49.

electronică) au raze descrescătoare cu creşterea numărului atomic deoarece creşte atracţia nucleului (Na^+, $r = 0{,}95$ Å $> Mg^{2+}$, $r = 0{,}56$ Å $> Al^{3+}$, $r = 0{,}50$ Å); razele cationilor elementelor tranziţionale descresc puţin în aceeaşi serie (Ti^{3+}, $r = 0{,}69$ Å $> Fe^{3+}$, $r = 0{,}60$ Å) iar ale lantanidelor şi actinidelor, mai mult, fapt cunoscut sub denumirea de „contracţia lantanidelor şi actinidelor" (La^{3+}, $r = 1{,}06$ Å $> Lu^{3+}$, $r = 0{,}85$ Å).

În condiţii normale, compuşii ionici sînt substanţe cristaline. Întregul cristal poate fi privit ca o moleculă gigant, Na_n^+ Cl_n^- etc.

Formarea legăturilor intermediare, parţial ionice — parţial covalente, decurge din deformarea ionilor prin polarizare. Cîmpul pozitiv al cationului atrage electronii din orbitalii anionilor (polarizează anionii). Cationii avînd dimensiuni mai mici sînt mai slab polarizaţi. Între cele două nuclee va apare o concentrare mai mare de electroni, specifică legăturii covalente. Aceasta este de fapt o legătură covalentă cu un grad mai mare de separare a sarcinilor, adică o covalenţă polară. Cationii mici au o putere de polarizare mare iar anionii mari, o polarizabilitate mare.

Scanned with OKEN Scanner

Puterile de polarizare asemănătoare ale ionilor lor, fac să apară tipuri de legături chimice şi proprietăţi asemănătoare, la perechile de elemente din grupe vecine, Li şi Mg, Be şi Al, B şi Si, realizîndu-se cunoscuta relaţie în diagonală.

Proprietăţile fizice ale substanţelor cu caracter ionic predominant, sînt următoarele:

- sînt alcătuite din cristale dure;
- au puncte de topire şi de fierbere destul de ridicate;
- sînt solubile în solvenţi polari dînd ioni solvataţi mobili;
- în stare solidă sînt izolatori moderaţi;
- în starea lichidă (topitură sau soluţie) sînt conductori ionici;
- au absorbţii optice asemănătoare cu ale ionilor individuali.

Fluorura de cesiu, CsF, este substanţa cu cel mai pronunţat caracter ionic (93%) după care urmează clorura de sodiu, NaCl.

Legături ionice se pot stabili şi între doi ioni complecşi sau între un ion complex şi un ion monoatomic. Macroscopic, substanţele respective sînt cristaline. În interiorul ionului complex, legăturile sînt covalente. Asemenea substanţe sînt foarte des întîlnite; dintre cele mai comune sînt carbonaţii, sulfaţii etc., cu reţele cristaline alcătuite din anioni CO_3^{2-}, SO_4^{2-} etc. şi cationi ca Mg^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+} etc.

6. LEGĂTURA COVALENTĂ

Legătura covalentă este o legătură chimică care se realizează prin intermediul unei perechi de electroni puşi în comun de doi atomi. În acest mod, cei doi atomi dobîndesc o configuraţie electronică stabilă, perechea de electroni aparţinînd deopotrivă şi unui atom şi celuilalt, deoarece se deplasează pe orbite care aparţin ambelor nuclee.

După numărul perechilor de electroni participanţi, legăturile covalente se divid în

- simple, realizate de o pereche de electroni şi
- multiple (duble şi triple) realizate de două şi respectiv, trei perechi de electroni.

Scanned with OKEN Scanner

Electronegativităţile mari ($x > 1{,}7$) **şi nu prea diferite** (Δx **mic**) sînt criterii probabile de formare a legăturilor covalente care le clasifică pe acestea, astfel:

- legături **polare**: se realizează între doi atomi diferiţi (x diferit) prin participare cu cîte un electron;
- legături **nepolare**: se realizează între atomi identici (x identic) prin participare cu un număr egal de electroni (1,2 sau 3) pentru a forma legături simple, duble sau triple;
- legături **coordinative**: se realizează între doi atomi diferiţi, perechea de electroni provenind de la un singur atom, deci prin participare neegală, ceea ce face ca legătura să fie polară.

Caracteristicile legăturii covalente sînt următoarele:

- Este **rigidă** deoarece atomii legaţi covalent ocupă poziţii fixe.
- Este **orientată în spaţiu.**
- Este **saturată,** neputîndu-se forma în număr nelimitat.
- Este **puternică.**
- **Se polarizează.**

Legătura covalentă este, în general, caracteristică compuşilor organici şi substanţelor simple care în condiţii obişnuite sînt în stare gazoasă (H_2, O_2, N_2 etc.).

Valoarea covalenţei unui element este dată, în general, de diferenţa dintre cifra 8 şi numărul grupei din care face parte elementul.

Proprietăţile fizice şi chimice ale substanţelor covalente sînt:

- Multe sînt gaze sau lichide uşor volatile; cele solide sînt cristaline şi foarte dure deoarece legătura covalentă este puternică.
- Au puncte de topire şi de fierbere mai joase datorită forţei de atracţie slabe dintre molecule, comparativ cu cele puternice dintre ioni.
- Sînt puţin solubile în solvenţi polari (de ex., apă) şi se dizolvă uşor în solvenţi organici nepolari.
- În stare solidă şi topită sînt izolatori electrici (dielectrici).
- Au proprietăţi optice diferite în cele trei faze (solidă, lichidă şi gazoasă).

Scanned with OKEN Scanner

7. BAZELE TEORETICE ALE LEGĂTURII COVALENTE

Formarea moleculei de hidrogen din atomi separaţi ne conduce la aprecieri de ordin general asupra legăturii covalente.

Potrivit mecanicii cuantice, atomul liber de hidrogen este un nucleu înconjurat de un nor electronic sferic care constituie stratul 1s. Dacă doi atomi se apropie reciproc, între ei acţionează forţe electrostatice de atracţie (nucleul unuia — electronul celuilalt) şi de respingere (nucleu-nucleu şi electron-electron). Atracţia predomină dacă electronii celor doi atomi au spini antiparaleli. Curba energie-distanţă internucleară, prezintă un minim pentru valoarea r_0, egală cu lungimea legăturii covalente.

Formarea moleculei H_2 din atomi se datoreşte întrepătrunderii norilor electronici ai atomilor ceea ce duce la formarea unui nor bielectronic molecular care îmbracă ambele nuclee şi care este numit **orbital molecular.** Acesta este comun ambilor atomi şi constituie **legătura covalentă.** În spaţiul dintre nuclee, în care norii electronici se întrepătrund, densitatea electronică este maximă, ceea ce măreşte forţele de atracţie dintre nuclee şi electroni, comparativ cu cele existente în atomi izolaţi şi duce la o eliberare de energie. Orbitalul molecular format este elipsoidal, simetric faţă de axa internucleară şi se numeşte **orbital de legătură σ (sigma).**

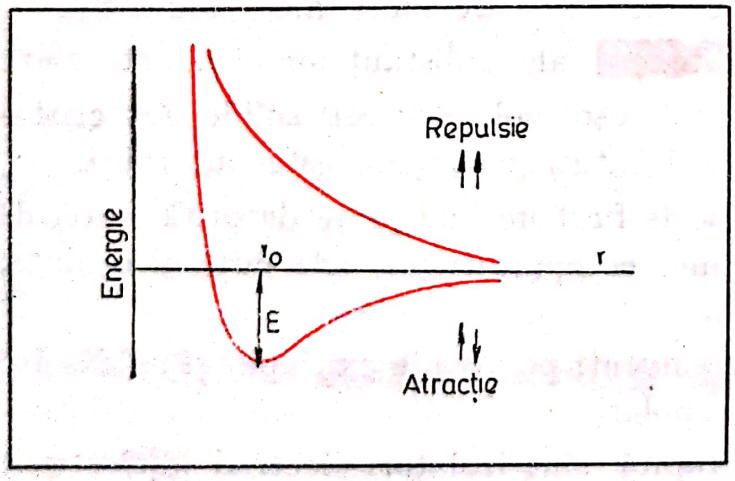


Fig. 50. — Dependenţa energiilor de legătură şi antilegătură în molecula H_2, de distanţa r dintre nuclee

Dacă cei doi atomi au electroni cu spini paraleli, între atomi acţionează forţe repulsive, norii atomici nu se întrepătrund ci rămîn despărţiţi de un plan nodal cu densitate electronică zero şi alcătuiesc un **orbital de antilegătură (σ*).**

Scanned with OKEN Scanner

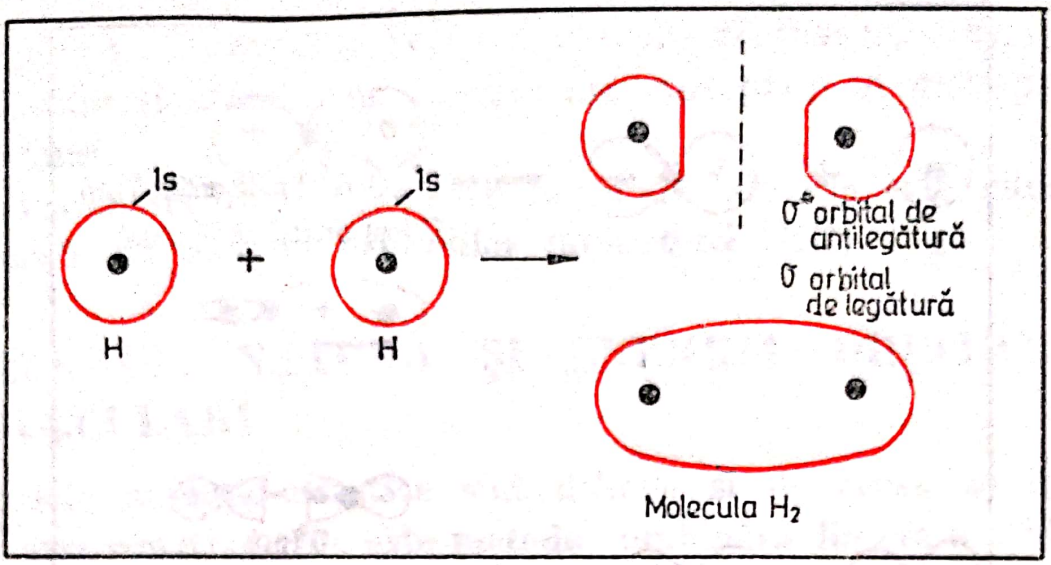


Fig. 51. — Orbitalii moleculari ai H_2

Întotdeauna, la formarea moleculelor, prin contopirea a doi orbitali atomici iau naştere cele două tipuri de orbitali moleculari, de legătură şi de antilegătură, care împreună alcătuiesc o **legătură** σ. În starea fundamentală a moleculei H_2, cei doi electroni ocupă numai orbitalul de legătură; cel de antilegătură se populează cu electroni doar în stări excitate.

Legături σ pot lua naştere prin contopirea unor orbitali s, s cu p şi p cu p aparţinînd la doi atomi diferiţi. Semnul orbitalilor sau lobilor orbitalilor p, atomici, trebuie să fie acelaşi pentru a se forma orbitali de legătură. În caz contrar se formează orbitali de antilegătură.

Distanţa internucleară, energia de legătură şi orientarea spaţială a legăturilor σ depind de natura nucleelor.

Orbitalii σ rezultă din întrepătrunderea orbitalilor atomici de-a lungul axei internucleare.

Din întrepătrunderea a doi orbitali p, paraleli, prin lobii de acelaşi semn, rezultă o **legătură** π, alcătuită din orbitalul de legătură π cu doi lobi (+ şi —), de o parte şi de alta a planului nucleelor şi din orbitalul de antilegătură π* cu două perechi de lobi de semn contrar, de o parte şi de alta a planului nodal internuclear.

Proprietăţile orbitalilor moleculari sînt analoage cu ale celor atomici:

Scanned with OKEN Scanner

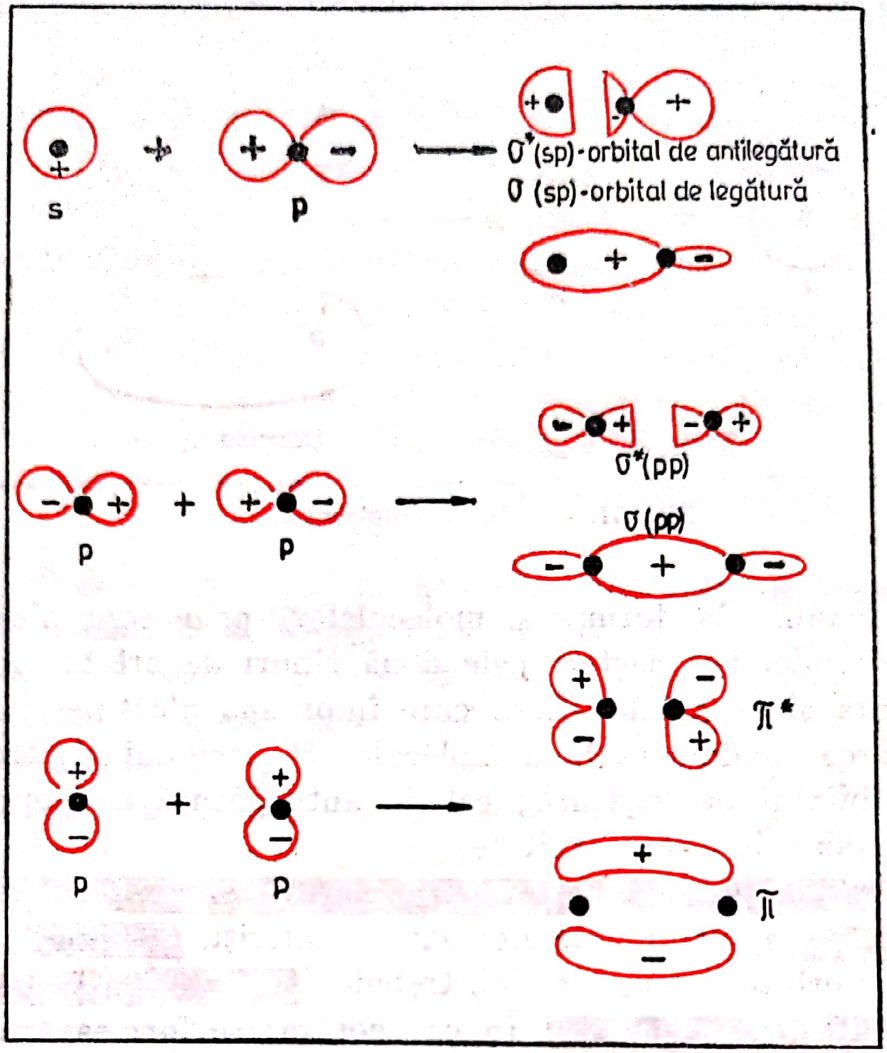


Fig. 52. — Orbitali de legătură σ(sp), σ(pp) şi π şi de antilegătură σ*(sp), σ*(pp) şi π*

● Sînt descrişi de funcţii de undă bi- sau policentrice (electronii se mişcă în cîmpul a două sau *n* nuclee).

● Au energii distincte.

● Un orbital molecular poate fi ocupat de maximum doi electroni cu spin opus, conform principiului lui Pauli.

● Orbitalii moleculari se populează în ordinea crescîndă a energiilor, mai întîi cei de energie joasă şi apoi succesiv, cei de energie mai înaltă şi egală, cu cîte un electron, toţi cu spin paralel şi apoi cu al doilea, conform regulii lui Hund.

Scanned with OKEN Scanner

● Energia orbitalilor moleculari este cu atît mai mică cu cît provin din orbitali atomici de energie mai apropiată şi mai puternic întrepătrunşi.

Explicarea legăturii covalente în modul descris este cunoscută sub numele de **metoda orbitalilor moleculari (MO).**

8. NUMĂRUL, NATURA ŞI ENERGIA ORBITALILOR MOLECULARI

Calculele mecanic-cuantice sînt dificile şi de aceea se folosesc metode aproximative cum este **metoda combinării liniare a orbitalilor atomici (LCAO).**

Din contopirea orbitalilor atomici 1s, 2s, 3s etc. rezultă doi orbitali moleculari σ şi σ*, primul avînd energie mai joasă. Din contopirea orbitalilor atomici 2p a doi atomi, rezultă 6 orbitali moleculari: 3 de legătură (σ_z, π_x şi π_y) şi 3 de antilegătură (σ_z^*, π_x^* şi π_y^*). Fiecare orbital molecular poate găzdui 2 electroni. Energiile orbitalilor moleculari cresc de la un strat inferior la altul superior iar în cadrul stratului cu $n = 2$, stau în ordinea:

$$\sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_z^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

Electronii din orbitalii de legătură realizează efectiv legătura covalentă iar cei din orbitalii de antilegătură o destabilizează. Stabilitatea unei molecule este dată de **ordinul de legătură** care este diferenţa dintre numărul de perechi de electroni din orbitalii moleculari de legătură şi cei de antilegătură. Spre exemplu, molecula H_2, în stare fundamentală are ordinul de legătură egal cu 1 deoarece ambii electroni se află în orbitalul de legătură $(1 - 0 = 1)$. O ipotetică moleculă He_2 este imposibilă deoarece ar avea cîte o pereche de electroni în orbitalii de legătură şi antilegătură adică un ordin de legătură nul $(1 - 1 = 0)$.

O măsură a tăriei legăturii covalente este energia necesară pentru a o rupe.

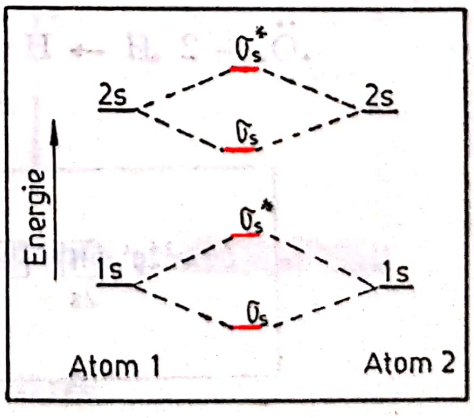


Fig. 53.

9. SATURAREA LEGĂTURII COVALENTE

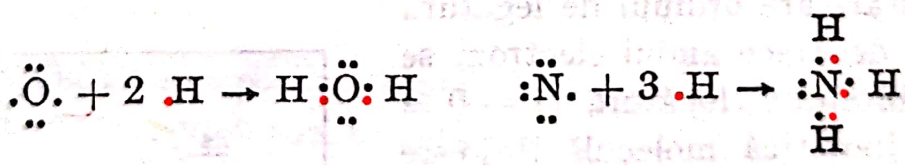
Saturarea este o proprietate importantă a legăturii covalente deoarece duce la molecule cu o compoziţie definită.

Covalenţa este numărul de legături covalente pe care le formează un atom.

Covalenţa maximă a elementelor este determinată de numărul de nori monoelectronici, bielectronici sau de orbitali vacanţi din stratul de valenţă. Cu alte cuvinte, ea este determinată de numărul total de orbitali de valenţă care pot fi implicaţi în formarea legăturii covalente. Deci ea depinde de structura straturilor electronice ale atomilor avînd valorile:

- 4 (covalenţe) la elementele perioadei 2, care au 4 orbitali de valenţă (unul 2s şi trei 2p);
- 6 (covalenţe) la elementele perioadei 3, care implică, la formarea covalenţelor, un orbital 3s, trei 3p şi doi 3d, ceilalţi trei orbitali d neputînd contribui la covalenţe;
- 9 (covalenţe) la elementele d (cinci orbitali d, unul s şi trei p) şi, şi mai multe la elementele f.

Norii monoelectronici participă la legături covalente deoarece o pereche de electroni în cîmpul a două nuclee este avantajată energetic faţă de un electron în cîmpul unui nucleu. Astfel atomii de oxigen şi de azot se vor combina cu doi şi respectiv trei atomi de hidrogen:



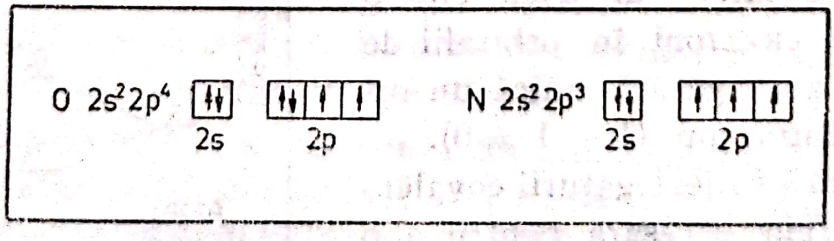


Fig. 54.

Scanned with OKEN Scanner

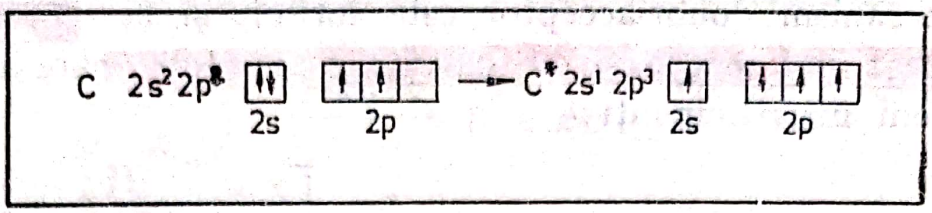
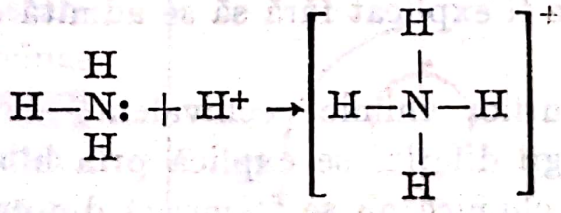


Fig. 55.

Uneori numărul de electroni neîmperechiaţi creşte prin excitarea atomului. De ex., atomul de carbon care are, în starea fundamentală, doi electroni necuplaţi ($2s^2 2p^2$), prin excitare dobîndeşte patru electroni neîmperechiaţi ($2s^1 2p^3$) prin promovarea unui electron din 2s în 2p. Ca rezultat, atomul de carbon se combină cu patru atomi de clor.

Excitarea atomilor consumă energie care este eliberată la formarea covalenţelor.

Un nor bielectronic de la un atom (donorul) se poate suprapune cu un orbital liber din alt atom (acceptorul) pentru a forma o legătură covalentă prin mecanismul donor-acceptor. Un exemplu este formarea ionului complex de amoniu. Cînd molecula NH_3 şi ionul H^+ se apropie reciproc, norul bielectronic, nelegat al azotului, intră în sfera de atracţie a ionului de hidrogen şi devine comun ambilor atomi, adică un orbital molecular. Legăturile N—H în ionul NH_4^+ fiind egale, înseamnă că sarcina se repartizează (delocalizează) pe toţi atomii:

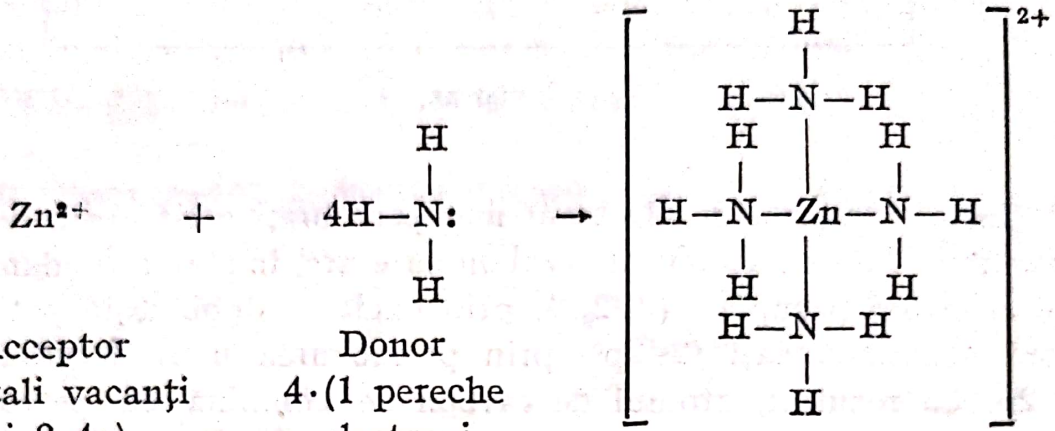


Legătura covalentă (coordinativă) se poate forma şi din doi ioni cu sarcini opuse:

$$H^+ + :H^- \rightarrow H:H$$

Proton (acceptor) — Ion hidrură (donor) — Moleculă

Un mecanism donor-acceptor este întîlnit şi la formarea nenumăraţilor ioni complecşi din cationi şi molecule care au perechi de electroni neparticipanţi:



Acceptor (Orbitali vacanţi 1·4s şi 3·4p)

Donor 4·(1 pereche electroni neparticipanţi)

10. ORIENTAREA LEGĂTURILOR COVALENTE. HIBRIDIZAREA ORBITALILOR

Atomii formează adeseori legături prin electroni de pe nivele energetice diferite.

Beriliul ($1s^2 2s^2$) sub influenţa unor atomi cu care urmează să se combine, promovează un electron din orbitalul 2s în 2p, căpătînd valenţa 2. **Energia de promovare** cheltuită este compensată de energia eliberată la formarea legăturii. Valenţele (norii electronici) beriliului sînt **orientate în spaţiu** după o linie dreaptă (fac un unghi de 180°). Acest fapt nu poate fi explicat fără să se admită o modificare a orbitalilor 2s şi 2p.

Formarea legăturilor chimice echivalente de către electronii de pe orbitali cu energii diferite se explică prin **hibridizarea orbitalilor atomici.** Legăturile chimice nu se formează din **orbitali puri** atomici, ci din **orbitali hibridizaţi (amestecaţi).** Astfel, prin hibridizare, cei doi nori electronici s şi p ai beriliului dau doi **orbitali hibrizi sp** care au forma unui opt culcat, cu un lob mare şi unul mic, de o parte şi de alta a nucleului. Legăturile chimice formate de orbitalii hibrizi cu orbitalii altor atomi sînt mai puternice decît cele formate din orbitali atomici s şi p separaţi. Avînd sarcina negativă aşezată excentric,

Scanned with OKEN Scanner

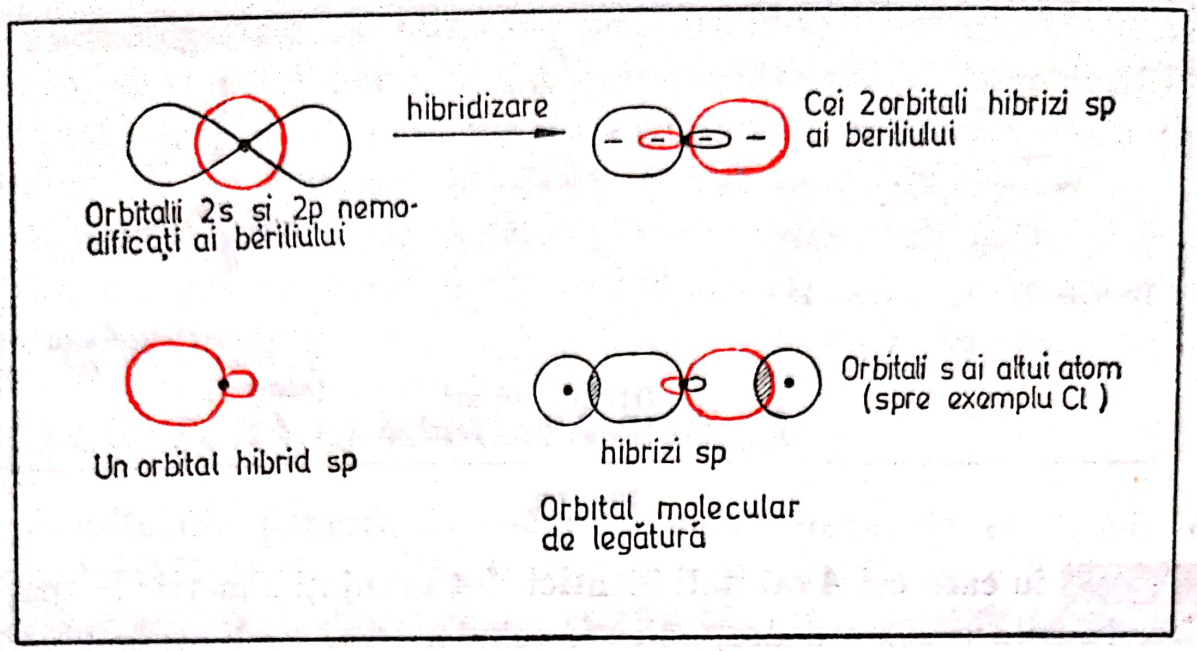


Fig. 56.

orbitalii hibrizi se resping reciproc şi tind să ocupe în spaţiu, formele şi poziţiile cele mai îndepărtate cu putinţă. Aşa se explică **orientarea valenţei** şi uşurinţa cu care orbitalii hibrizi formează legături chimice; orbitalii hibrizi se suprapun uşor cu orbitalii altor atomi. Energia orbitalilor hibrizi este mai joasă (mai avantajoasă), decît a celor puri iar distribuţia densităţii electronice în moleculă este mai simetrică.

Numărul orbitalilor hibrizi este egal cu numărul orbitalilor puri din care provin.

Borul, prin amestecarea unui orbital 2s cu doi orbitali 2p, în stare excitată, va produce **3 orbitali hibrizi sp^2,** care fac între ei unghiuri de 120°, adică sînt orientaţi spre vîrfurile unui triunghi echilateral.

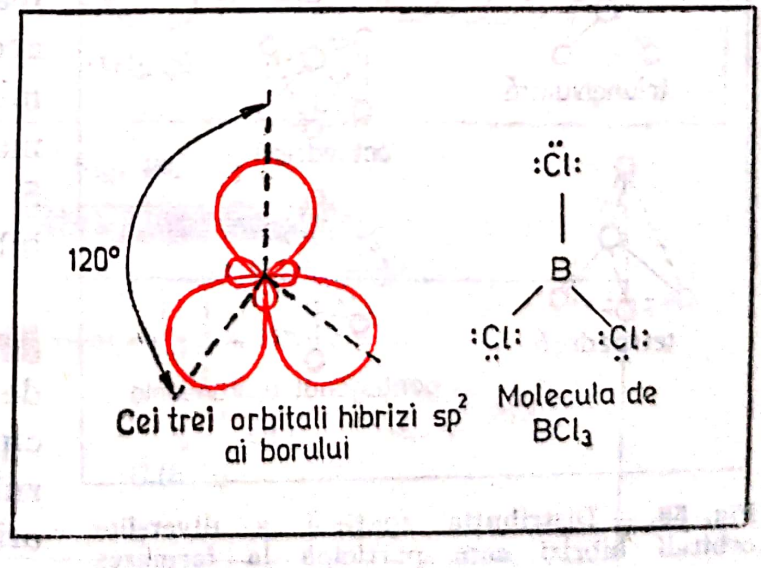


Fig. 57.

Carbonul, în stare excitată, combină un orbital 2s şi trei orbitali 2p, realizînd o **hibridi-**

Scanned with OKEN Scanner

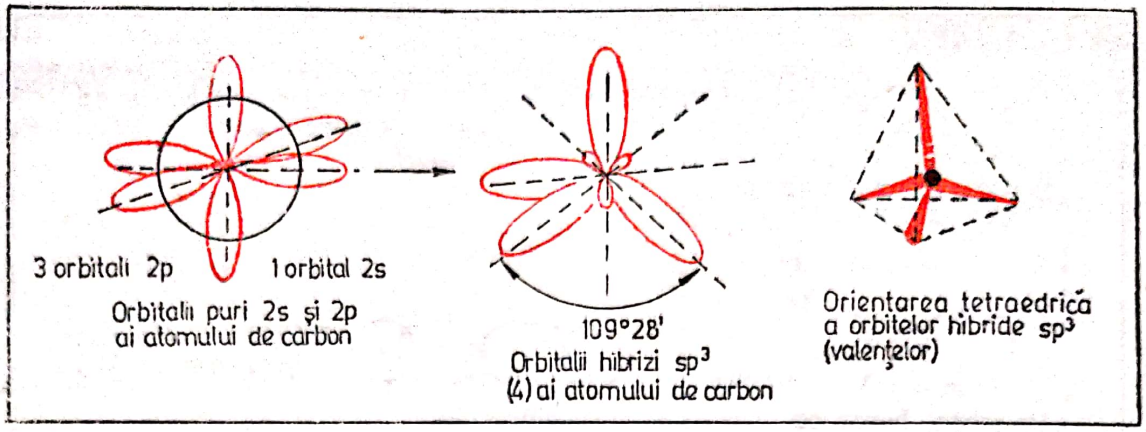


Fig. 58.

care sp^3, în care cei 4 orbitali identici sînt aranjaţi simetric în spaţiu, spre vîrfurile unui tetraedru, adică formînd între ei unghiuri de 109°28'.

Orientarea tetraedrică, presupusă de Le Bel şi van't Hoff, este caracteristică multor compuşi ai carbonului tetravalent (de ex., combinaţiilor alifatice şi diamantului). Ionul complex NH_4^+ are o structură similară, datorită hibridizării sp^3 a orbitalilor atomului de azot.

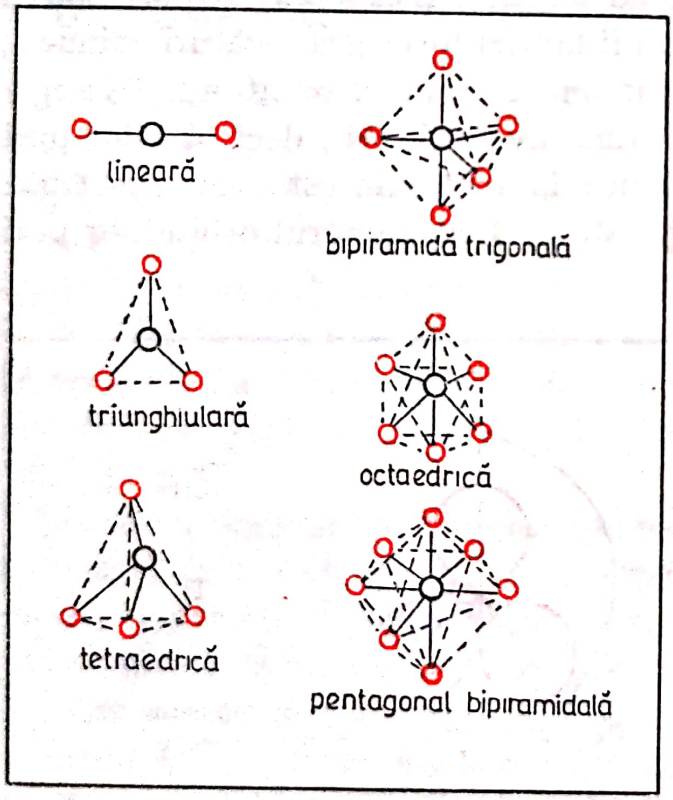


Fig. 59. — Distribuţia spaţială a diverşilor orbitali hibrizi care participă la formarea moleculelor şi ionilor complecşi

Hibridizarea orbitalilor s şi p este specifică elementelor din perioada 2, deoarece atomii lor au volum mic şi se realizează o întrepătrundere accentuată a orbitalilor. Atomii elementelor cu volum mare, din perioadele 3, 4 şi 5 nu pot realiza astfel de hibridizări.

Sînt posibile şi alte tipuri de hibridizări ale orbitalilor de valenţă atomici, cu participarea orbitalilor d şi f, rezultînd orbitali hibrizi cu orientări spaţiale corespunzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

Molecula NH_3 se formează prin hibridizare sp^3 a orbitalilor de valenţă ai azotului deoarece unghiurile dintre valenţe sînt de 107°3′, apropiate de 109°28′ şi nu de 90°, cum ar fi trebuit să fie în lipsa hibridizării. Un orbital hibrid este neparticipant la legătură.

Unghiul de 104°5′ între legăturile HO din molecula H_2O, pledează pentru o hibridizare sp^3 a atomului de oxigen, doi orbitali hibrizi fiind nelegaţi.

11. LEGĂTURA COVALENTĂ SIMPLĂ

Rezultă din punerea în comun a unei perechi de electroni, de către atomi identici sau diferiţi. Legătura rezultată este o legătură σ.

Caracteristicile esenţiale ale legăturii σ sînt tăria şi simetria axială. Axa de simetrie a orbitalului molecular este axa internucleară. Simetria axială permite rotaţia atomilor în jurul axei, fapt important pentru legăturile C—C din compuşii organici.

LEGATURA NEPOLARĂ se realizează între atomii aceluiaşi element.

În molecula H_2, legătura σ este realizată prin întrepătrunderea celor doi orbitali 1s atomici.

Legături σ nepolare se formează şi prin întrepătrunderea orbitalilor atomici p de-a lungul axei internucleare.

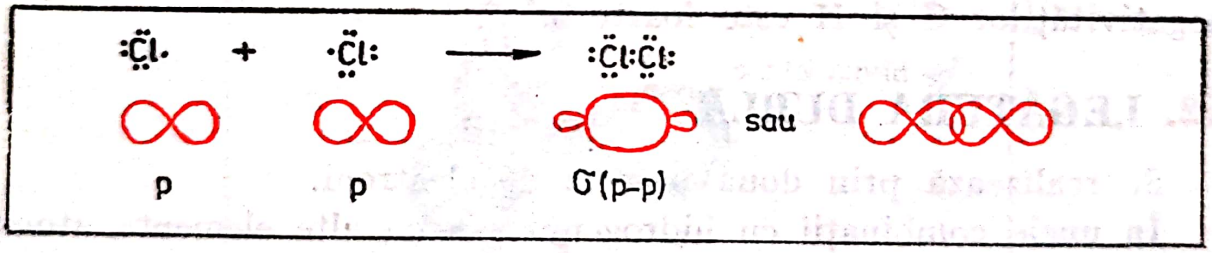


Fig. 60.

Ele rezultă şi din doi orbitali hibrizi sp^3:

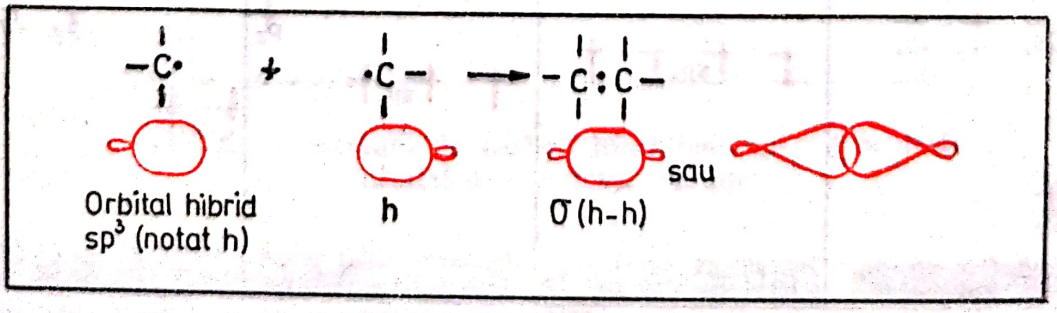


Fig. 61.

Legături σ nepolare sau foarte puțin polare se pot realiza și între doi orbitali hibrizi sp^2 a doi atomi de carbon (de ex. etena), sau între doi orbitali hibrizi sp a doi atomi de carbon (de ex., acetilena) precum și între aceștia și orbitali s ai altor atomi (de ex., hidrogen).

LEGĂTURA POLARĂ se realizează între doi atomi diferiți (cu electronegativități diferite) în unul din modurile următoare:

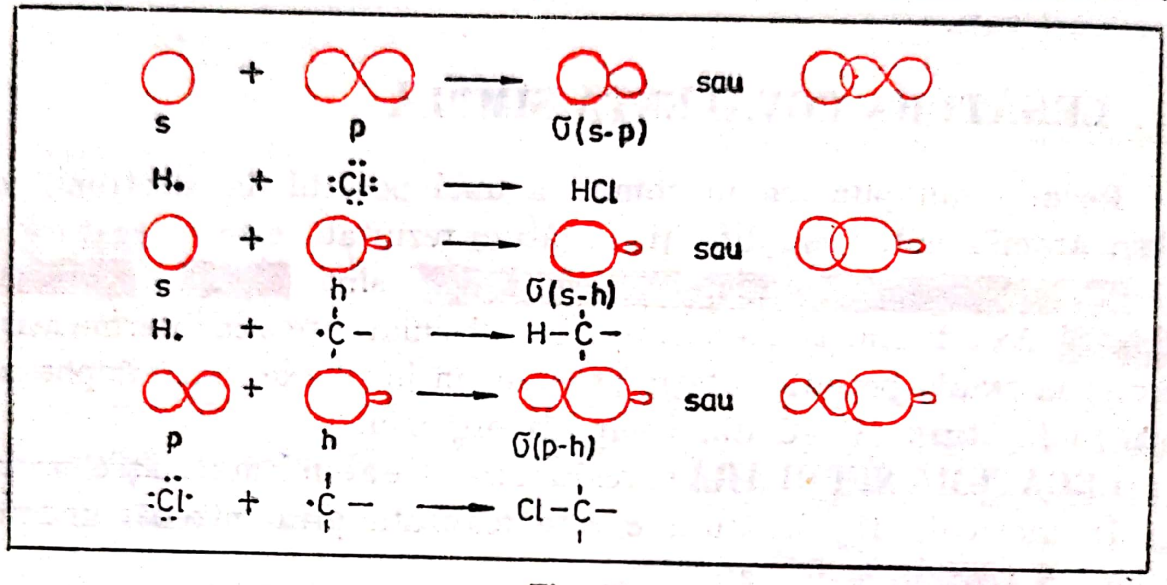


Fig. 62.

Legăturile C—H sînt foarte slab polare deoarece diferența electronegativităților C și H este foarte mică.

12. LEGĂTURA DUBLĂ

Se realizează prin două perechi de electroni.

În unele combinații cu hidrogenul sau cu alte elemente, atomul de carbon poate hibridiza atît sp^2 cît și sp.

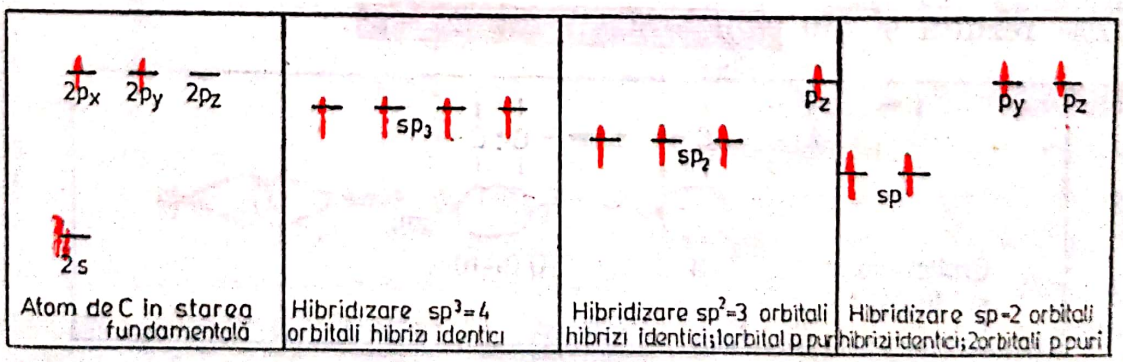


Fig. 63.

Se întîlneşte în hidrocarburi saturate, ca etena:

$$\rangle C\colon + \colon C\langle \rightarrow \rangle C::C\langle \quad \text{sau} \quad \rangle C=C\langle$$

Moleculele de acest fel se formează din doi atomi hibridizaţi sp^2 care sînt legaţi printr-o legătură σ, rezultată din întrepătrunderea a doi orbitali hibrizi ai celor doi atomi şi printr-o legătură π, rezultată din contopirea celor doi orbitali p nehibridizaţi (cîte unul din fiecare atom). Orbitalii hibrizi rămaşi, cîte doi de fiecare atom de carbon, se leagă fiecare, de cîte un atom de hidrogen, printr-o legătură σ.

Legătura π este stabilă dacă orbitalii p atomici sînt paraleli.

Cei şase atomi ai moleculei etenei, legaţi prin legături σ, sînt aşezaţi în acelaşi plan. Într-un plan perpendicular, de o parte şi de alta a axei nucleelor atomilor de carbon, se află legătura π.

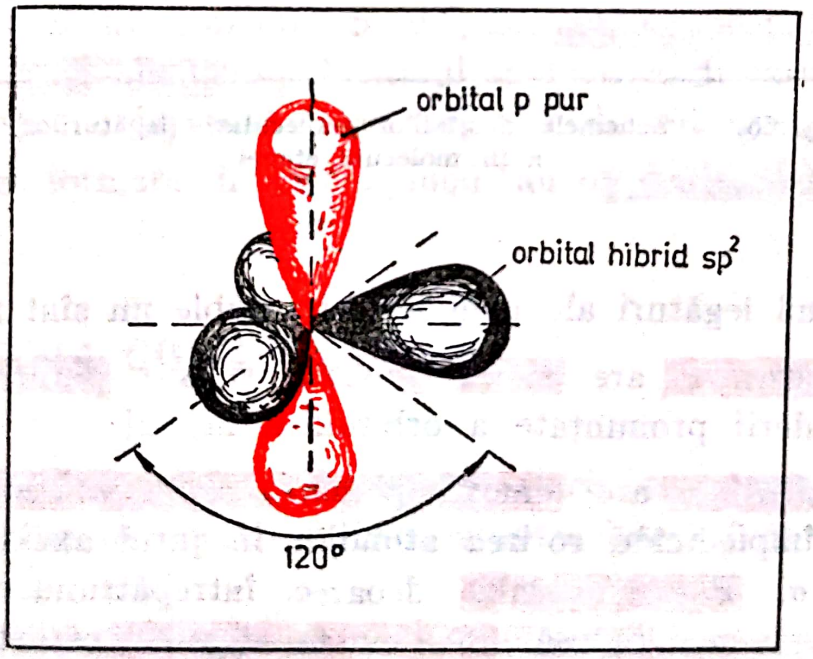


Fig. 64. — Atomul de carbon hibridizat sp^2; 3 orbitali hibrizi + 1 orbital p_z pur

Orbitalii hibrizi sp^2 ai unui atom de carbon sînt orientaţi spre vîrfurile unui triunghi echilateral.

Scanned with OKEN Scanner

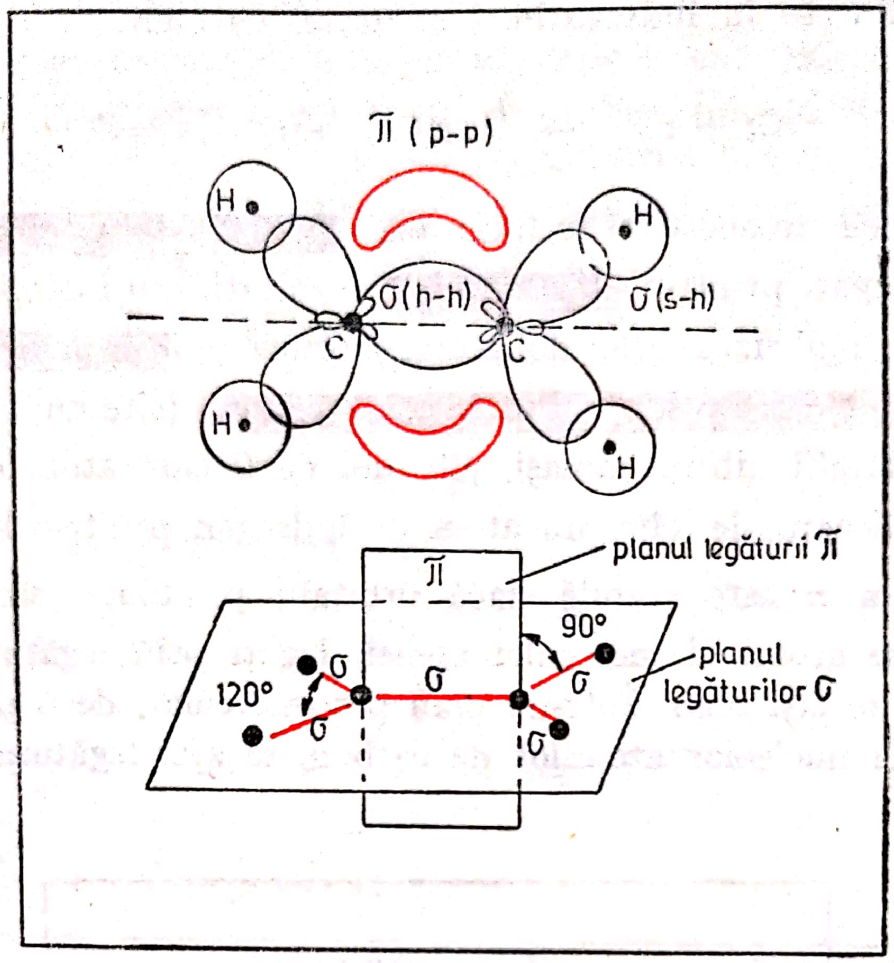


Fig. 65. — Schemele orbitalilor moleculari (legăturilor) σ și π în molecula etenei

Cele două legături ale unei legături duble nu sînt identice:

● Legătura σ are simetrie axială și este puternică datorită întrepătrunderii pronunțate a orbitalilor hibrizi.

● Legătura π are simetrie plană, cu doi lobi care rigidizează legătura, împiedicînd rotirea atomilor în jurul axei internucleare a legăturii σ. Este mai slabă deoarece întrepătrunderea orbitalilor atomici p este mai redusă. Nu există singură ci suprapusă cu o legătură σ.

Legăturile duble sînt mai scurte decît cele simple datorită contribuției suplimentare, la apropierea nucleelor, a legăturilor π.

Legături duble, tip C=C se mai întîlnesc la alte elemente din perioada 2: C=O, C=N, N=N și N=O. În aceste legături atomii

Scanned with OKEN Scanner

N şi O rămîn cu o pereche şi respectiv două perechi de electroni neparticipanţi.

Legături π(p-p) formează doar atomii cu volum mic, C, N şi O din perioada 2. Atomii voluminoşi, din perioadele 3, 4 şi 5 pot forma legături π(p-d), ca de exemplu, în oxianionii ClO_4^-, ClO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} etc.

13. LEGĂTURA TRIPLĂ

Se realizează prin trei perechi de electroni. Este întîlnită în unii compuşi organici cum este acetilena, H—C≡C—H, în molecula N_2 şi în alţi compuşi ai C cu N şi O, ca acidul cianhidric, H—C≡N:, nitrili, R—C≡N:, oxidul de carbon :C⁻≡O⁺: etc.

Atomii de carbon, în acetilenă, sînt hibridizaţi sp, rămînînd cu doi orbitali p puri. Orbitalii hibrizi de la doi atomi C, dau o legătură σ iar cele două perechi de orbitali p puri, dau două legături π perpendiculare între ele şi identice. Orbitalul sp liber al fiecărui atom de carbon formează o legătură σ cu un atom de hidrogen.

Moleculele formate în acest mod au o configuraţie lineară.

14. LEGĂTURA COORDINATIVĂ

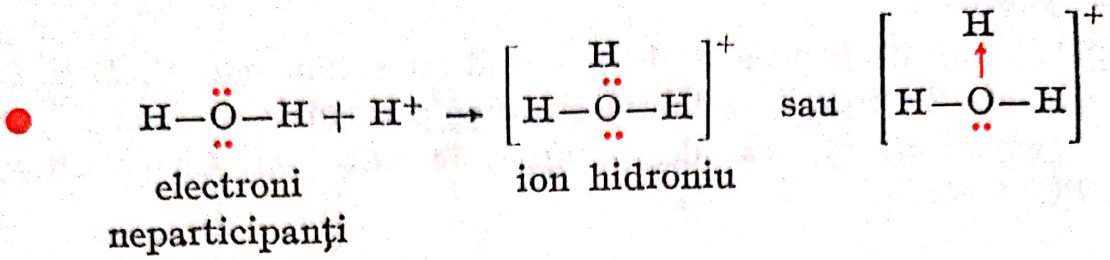
Este o legătură covalentă de tip donor-acceptor care se realizează printr-o pereche de electroni care provine integral de la atomul donor.

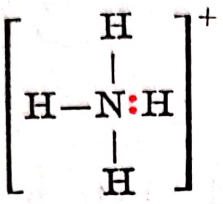
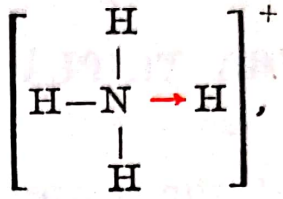
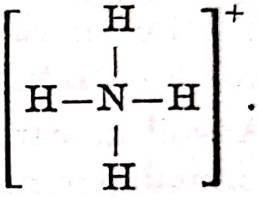
Condiţia formării legăturii este existenţa perechii de electroni neparticipanţi la un atom şi a unui orbital vacant la celălalt atom.

Legătura este întîlnită la ioni ca NH_4^+, H_3O^+, SO_4^{2-}, la ioni complecşi formaţi din cationi şi molecule care au electroni neparticipanţi ca, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ şi în sărurile aminelor organice.

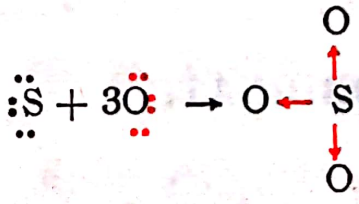
Scanned with OKEN Scanner

Iată cîteva exemple:

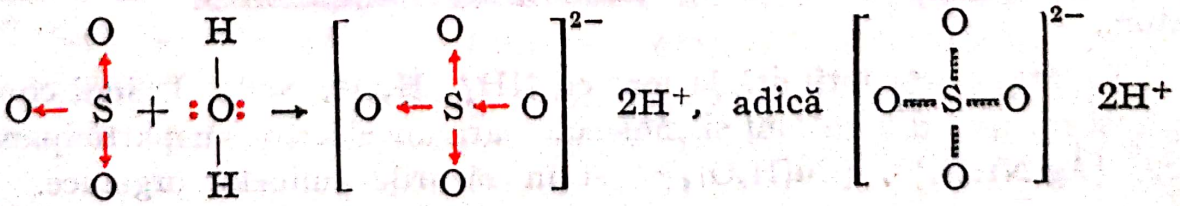


● În ionul amoniu,  sau  , cele patru legături N—H sînt identice, ceea ce înseamnă că ele au un caracter parţial coordinativ şi că scrierea lui corectă este  .

● La formarea moleculei SO_3, atomul de sulf îşi hibridizează orbitalii, sp^2, ceea ce duce la o structură plană a moleculei, cu unghiuri de 120° între valenţe, legăturile S—O fiind σ. În acest caz, atomul de sulf joacă un rol de donor iar cei de oxigen, de acceptori:

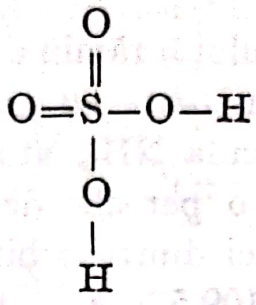


În molecula SO_3, atomul de sulf este deficitar în electroni, fapt pentru care el este acceptor, formînd legături coordinative prin orbitalii p şi d, ca în cazul ionului sulfat:



Scanned with OKEN Scanner

În ionul SO_4^{2-}, cele patru legături S—O sînt identice, cu caracter parțial, de dublă legătură. În soluții concentrate de H_2SO_4, legăturile nu mai sînt identice:



15. ATOMII DE OXIGEN ȘI DE AZOT. MOLECULELE DE APĂ ȘI DE AMONIAC

Atomul de oxigen în molecula apei suferă o hibridizare sp^3. El nu-și mai păstrează configurația electronică din starea fundamentală deoarece, în molecula apei, unghiul dintre cele două legături H—O în loc să fie de 90° este de 104,5° iar cele două perechi de electroni neparticipanți nu ocupă orbitalii de nelegătură 2s și p.

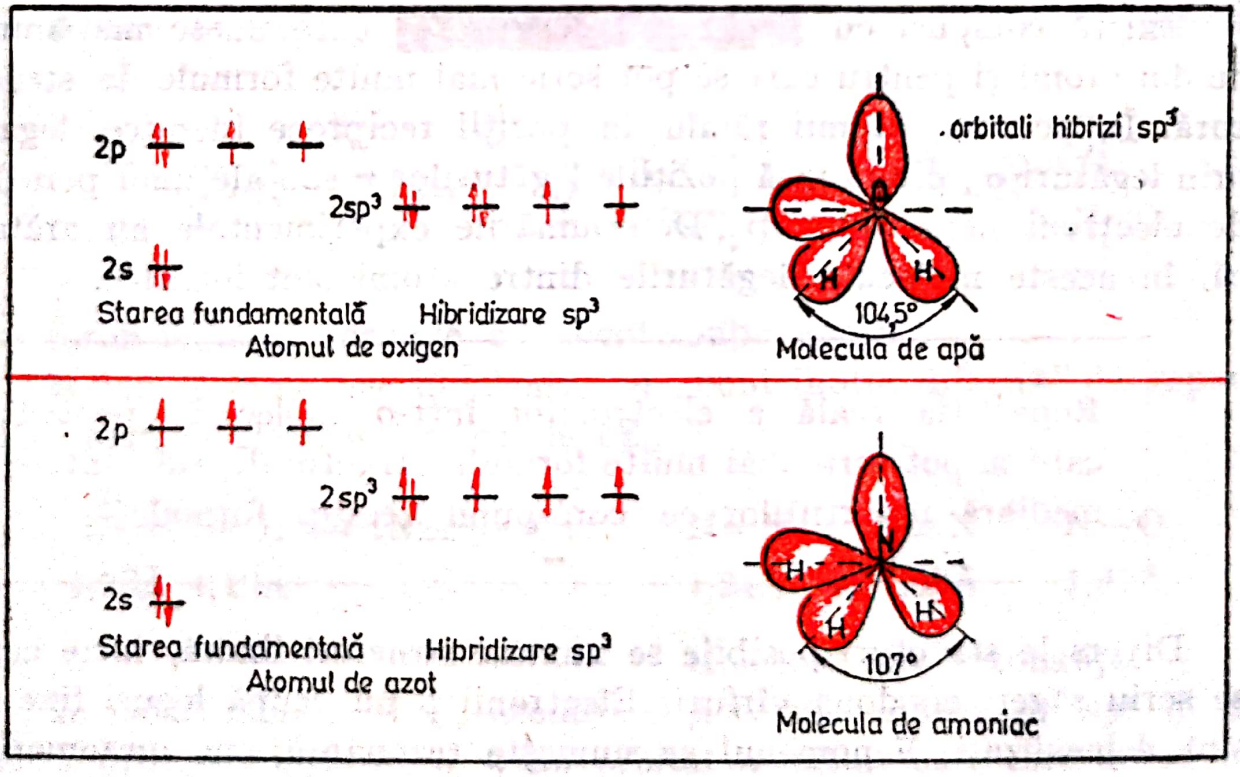


Fig. 66.

Scanned with OKEN Scanner

Asemănător, în molecula amoniacului, cele trei legături N—H ar trebui să formeze unghiuri de 90° ; în realitate, cele măsurate sînt de 107°3′. Este clar că a avut loc o hibridizare sp^3 a orbitalilor atomilor O și N.

În molecula H_2O oxigenului îi rămîn doi orbitali hibrizi sp^3, ocupați cu cîte o pereche de electroni, care nu participă la realizarea legăturii covalente ; similar, în molecula NH_3, atomului de azot îi rămîne un orbital hibrid nelegat, cu o pereche de electroni neparticipanți.

Unghiurile ceva mai mici dintre orbitalii hibrizi, decît cele de la o hibridizare perfectă sp^3 (109,5°), se datoresc repulsiei electrostatice dintre orbitalii hibrizi neparticipanți la legătură și cei implicați în aceasta.

De aici rezultă că molecula H_2O este plană dar nu liniară iar cea a NH_3 are forma unei piramide cu atomul de azot în vîrf.

16. LEGĂTURI CHIMICE NELOCALIZATE

Legăturile descrise mai înainte sînt **localizate** deoarece implică o pereche de electroni împărțiți de două centre atomice.

Există compuși cu **legături nelocalizate** care unesc mai mult de doi atomi și pentru care se pot scrie mai multe formule de structură. În acestea, atomii rămîn în poziții reciproce identice, legați prin legături σ ; diferă însă pozițiile legăturilor π sau ale unor perechi de electroni neparticipanți. Determinările experimentale au arătat că, în aceste molecule, legăturile dintre atomi sînt identice.

> Repartiția reală a electronilor într-o moleculă, pentru care se pot scrie mai multe formule structurale, este intermediară repartițiilor ce corespund acestor formule.

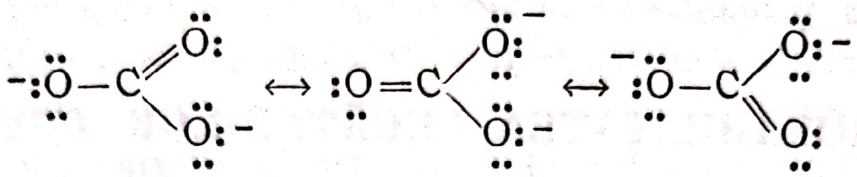
Diversele structuri posibile se numesc **structuri limită**, între care se scriu săgeți cu două vîrfuri. Electronii p nu ocupă locuri fixe ci sînt **delocalizați**. Fenomenul se numește **rezonanță** sau **mezomerie**. Moleculele și ionii mezomeri se numesc **hibrizi de rezonanță**.

Scanned with OKEN Scanner

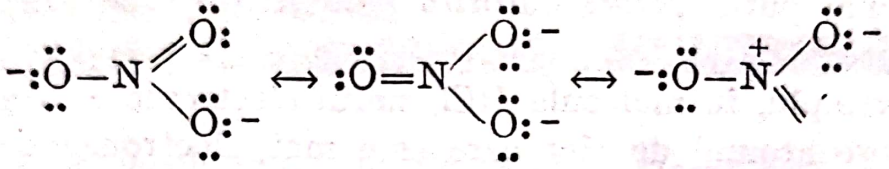
Datorită legăturii parțial duble, toți hibrizii de rezonanță **au structuri plane.**

Pentru hibrizii de rezonanță se pot scrie

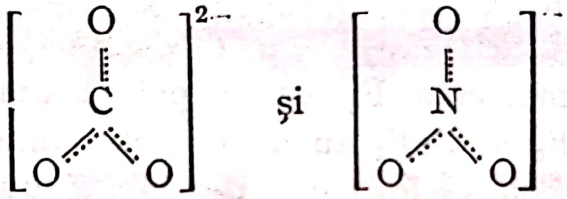
● mai multe structuri de rezonanță, ca de ex.,



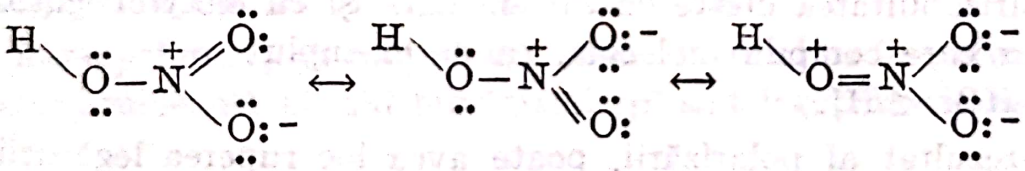
(identice cu ale ionului NO_3^-):



● sau formule unice, ca de ex.,

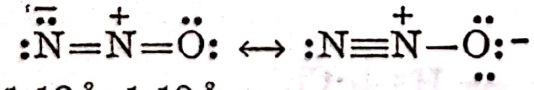


● sau formule cu „contribuție egală" sau „diferită", ca de ex.,



(primele două formule cu „contribuție egală")

● sau formule neechivalente, cu „contribuție diferită" la repartiția reală a electronilor, ca de ex.,



	N=N	N≡N	N—O
1,13Å 1,19Å	1,24Å	1,09Å	1,37Å

Molecule fără rezonanță.

În cazul ionului NO_3^-, atomii N și O sînt hibridizați sp^2 și se leagă prin trei legături σ și un orbital π extins care este notat cu linie punctată și aparține în egală măsură tuturor atomilor.

Scanned with OKEN Scanner

În benzen, cei șase atomi de carbon hibridizați sp^2 sînt legați prin legături σ, între ei și de cîte un atom de hidrogen; orbitalii 2p nehibridizați, care conțin cîte un electron, formează un **orbital molecular comun (extins)**, populat cu 6 electroni, repartizat de o parte și de alta a planului legăturilor σ.

17. POLARIZABILITATEA LEGĂTURILOR COVALENTE

Legăturile covalente dintre atomii diferitelor elemente sînt mai mult sau mai puțin *polare* datorită diferențelor de dimensiuni și de electronegativități.

Spre exemplu, în molecula HCl, norul electronic de legătură este deplasat spre atomul de clor care este mai electronegativ. Atomul de hidrogen este polarizat pozitiv. Se spune că molecula de HCl este parțial ionică (20%).

Polaritatea legăturii crește cu diferența electronegativităților atomilor. Astfel, molecula F_2 este nepolară dar LiF este ionică; OF_2, NF_3, CF_4, BF_3 și BeF_2 au un caracter intermediar.

Reactivitatea moleculelor nu depinde numai de distribuția electronilor ci și de polarizabilitatea legăturilor lor sub influența cîmpului electric al altei molecule.

Polarizabilitatea crește cu dimensiunile și cu electronegativitatea atomilor care compun molecula, ca de exemplu:
HCl < HBr < HI.

Ca rezultat al polarizării, poate avea loc ruperea legăturii:

- **heterolitic** = rupere asimetrică prin care se formează atomi și radicali liberi, prin procesul de disociere;
- **homolitic** = rupere simetrică din care rezultă ioni, prin procesul de ionizare.

$$H^{\cdot} + {\cdot}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}: \leftarrow H{\cdot}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}: \rightarrow H^{+} + {\cdot}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}:^{-}$$

disociere **ionizare**

Moleculele polare sînt **dipoli** adică sisteme alcătuite din două sarcini egale și opuse ca semn (±q), situate în două centre de greutate aflate la o distanță denumită lungimea dipolului (ℓ).

Scanned with OKEN Scanner

Polaritatea moleculei este dată de valoarea **dipol momentului** $\mu = lq$, în **unităţi Debye** (D). 1 D $= 10^{-18}$ ues·cm deoarece $l \approx 10^{-8}$ cm, deci aproximativ cît diametrul unui atom şi q este egal cu $4{,}8 \cdot 10^{-10}$, cam cît sarcina electronului.

Legătura C=O este foarte polară ($\mu = 2{,}7$ D) dar molecula O=C=O este nepolară, datorită compensării momentelor celor două legături C=O.

Dipol momentul apei este mare ($\mu = 1{,}8$ D), legăturile polare H—O făcînd un unghi de 104,5°. Molecule polare sînt: SO_2, H_3N, NF_3 şi altele.

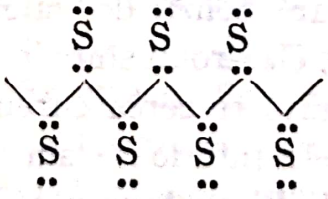
Electronii neparticipanţi contribuie mult la dipol momentul unei molecule.

În unele molecule nepolare (de ex., Cl_2) sarcina se poate deplasa instantaneu, pentru scurt timp, spre unul din atomi. Moleculelor nepolare li se poate induce dipolul de către cîmpuri electrice externe, dipol care dispare la anularea cîmpului.

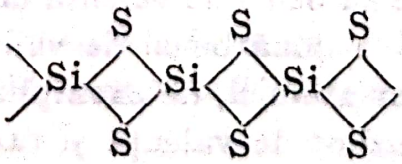
18. MACROMOLECULE

Mulţi compuşi anorganici sînt polimeri:

- **homopolimeri,** cu lanţuri din atomi identici ca în sulful plastic, în a cărui moleculă atomii hibridizaţi sp^3 sînt legaţi în zig-zag:



- **heteropolimeri,** ca în sulfura de siliciu $(SiS_2)_n$:



19. LEGĂTURĂ METALICĂ

Se realizează prin electroni de valenţă comuni care se găsesc în benzi de valenţă rezultate din contopirea straturilor de valenţă ale atomilor metalici. Aceşti electroni sînt mobili, putîndu-se mişca în toată reţeaua în ale cărei noduri sînt ioni metalici pozitivi, fapt pentru care li se atribuie denumirea de „gaz electronic".

Metalele au electronegativităţi mici şi apropiate.

Legătura metalică există doar în metale şi aliaje în fază solidă şi lichidă. Vaporii metalelor sînt monoatomici şi nu au proprietăţile macroscopice ale reţelelor metalice.

Orbitalii stratului de valenţă ai atomilor din reţeaua metalică se întrepătrund, aproape ca la legătura covalentă. Metalele din grupele principale îşi contopesc orbitalii s şi p iar metalele tranziţionale şi pe cei d.

Atomii metalelor au în stratul de valenţă un număr insuficient de electroni pentru a forma covalenţe sau electrovalenţe. De exemplu atomul liber de sodiu are un singur electron de valenţă, în stratul $3s^1$. În sodiul metalic, straturile 3s ale tuturor atomilor se contopesc, dînd un nivel de energie extins pe toţi atomii, adică o **bandă de valenţă,** alcătuită din n nivele de energie ale celor n atomi. În starea fundamentală a atomilor, fiecare din aceste nivele trebuind să fie ocupate cu doi electroni, rezultă că jumătate din nivele, în reţeaua metalică a sodiului, sînt neocupate. Această porţiune neocupată a nivelului de energie extins are o energie ceva mai înaltă decît porţiunea ocupată cu electroni, corespunzătoare benzii de valenţă şi se numeşte **bandă de conducţie.** Prin excitare, electronii sînt ridicaţi din banda de valenţă în cea de conducţie şi asigură trecerea curentului electric prin metal.

Electronii de pe nivelele interioare sînt proprii fiecărui atom şi constituie **miezul atomului.** Ei au tendinţa de a trece prin **barierele de potenţial** dintre atomi, pe nivele corespunzătoare ale atomilor vecini, denumite **gropi de potenţial,** prin **efectul tunel.**

Metalele tranziţionale au benzi de valenţă mai late deoarece acestea provin din suprapunerea a două benzi de valenţă separate, rezultate din contopirea orbitalilor atomici, de exemplu 3d şi 4s, care au energii apropiate. Lărgimea benzilor de valenţă şi razele atomice mici cresc

Scanned with OKEN Scanner

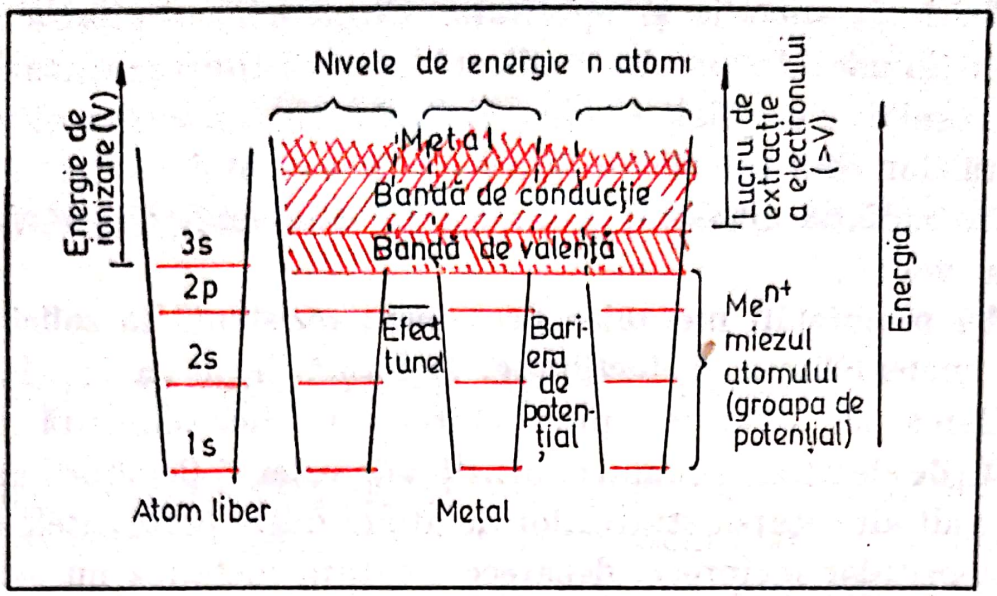


Fig. 67. — Nivele de energie într-un atom liber de metal și într-o rețea metalică

tăria legăturilor metalice și fac ca aceste metale să fie mai rezistente la solicitări mecanice și mai dure.

Caracteristicile legăturii metalice sînt următoarele:

- **nu este orientată, saturată sau localizată;**
- **tăria ei depinde de natura metalului;**
- **nu se modifică la deplasarea relativă a atomilor metalici în rețea.**

Proprietățile macroscopice ale metalelor derivă din cele microscopice și sînt enumerate mai jos:

- **Conductibilitatea electrică este mare.** Ea este mai mare la metalele care au banda de valență slab populată cu electroni și volume atomice mici (de ex., Cu, Ag și Au). Este micșorată de dezordinea din rețea (impurități, agitație termică). Conductibilitatea electronică, specifică conductorilor metalici, este proporțională cu diferența de potențial, conform legii lui Ohm. Conductibilitatea ionică, specifică electroliților se manifestă doar peste o anumită valoare limită a diferenței de potențial.

- **Conductibilitatea termică este mare.** Electronii mobili își cresc energia cinetică în zonele calde și cedează excesul, atomilor din zonele reci.

Scanned with OKEN Scanner

● **Au luciu metalic şi opacitate.** Electronii colectivizaţi, mobili (nu şi cei din miezul atomului), reflectă integral aproape toate radiaţiile electromagnetice, implicit lumina vizibilă. Din aceleaşi motive culoarea metalelor este cenuşie în afară de a cuprului care este roşcată (absoarbe radiaţia albastră) şi a aurului care este galbenă (absoarbe radiaţia verde).

● **Au proprietăţi mecanice deosebite: rezistenţă la solicitări mecanice, maleabilitate şi ductilitate.** Deformările mecanice, laminarea şi trefilarea nu alterează proprietăţile metalice datorită coeziunii asigurate de electronii comuni ai benzilor de valenţă (legăturii metalice), care permit alunecarea straturilor de atomi unele peste altele şi modificarea poziţiilor reciproce, deoarece legătura metalică nu este orientată.

Tăria legăturii metalice este dovedită şi de diferenţele mari dintre punctele de topire şi de fierbere ale metalelor.

Valenţa metalică variază de la 1 la 6, fiind maximă la metalele tranziţionale din subgrupele VIb, VIIb şi VIIIb.

20. LEGĂTURI PRIN FORŢE VAN DER WAALS

Forţele van der Waals sînt forţe intermoleculare slabe, cu o energie de circa 1 kcal/mol. Ele determină tensiunea superficială, căldura de evaporare, abaterea gazelor reale de la legea gazelor perfecte, lichefierea şi cristalizarea substanţelor cu molecule nepolare (H_2, N_2, O_2 etc.) sau a celor atomice (gaze monoatomice).

Sînt de mai multe tipuri:

● **Forţele de dispersie (London)** sînt forţe de atracţie nedirijate, de natură cuantică, care acţionează între moleculele nepolare, la distanţe de 3—6 Å. Într-o reţea cristalină alcătuită din atomi sau molecule de formă presupusă sferică, între care acţionează aceste forţe, se pot defini **razele van der Waals ale atomilor.** O asemenea rază este semidistanţa dintre doi atomi din două molecule vecine. De exemplu, în cristalul de Br_2, raza van der Waals a atomului de Br este de 1,95Å, egală cu cea a ionului Br^- şi mai mare decît raza covalentă (1,14 Å) din molecula Br_2.

Scanned with OKEN Scanner

Forţele ion-dipol şi dipol-dipol sînt forţe slabe, de natură electrostatică. Efectul de atracţie şi de orientare a moleculelor cu dipol permanent se numeşte efect Keesom. Polarizarea moleculelor polare de către dipol-momentul permanent al altor molecule, se numeşte efect inductiv Debye. Forţele de atracţie ion-dipol au rol în solvatarea ionilor.

21. LEGĂTURA (PUNTEA) DE HIDROGEN

Este de natură electrostatică, de tip special. Se realizează între un atom de hidrogen legat covalent de un atom foarte electronegativ şi un alt atom foarte electronegativ din altă moleculă. Legăturile de hidrogen sînt orientate. Sînt mai slabe decît legăturile covalente şi mai tari decît cele prin forţe van der Waals, avînd o energie de 2—8 kcal/mol.

Tăria legăturilor de hidrogen descreşte în ordinea:

$$F-H\cdots X > O-H\cdots X > N-H\cdots X >$$
$$> Cl-H\cdots X > S-H\cdots X$$

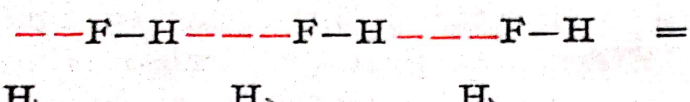
Nucleul atomului de hidrogen legat covalent îşi face simţită sarcina în vecinătatea sa, deoarece este ecranat doar de doi electroni. În plus, aceştia sînt atraşi de atomul foarte electronegativ de care este legat atomul de hidrogen, făcîndu-l să apară încărcat pozitiv. Datorită acestui fapt, el poate atrage electronii neparticipanţi ai unui atom electronegativ din altă moleculă. Forţa de atracţie fiind maximă în prelungirea legăturii covalente, aceasta şi legătura de hidrogen vor fi pe aceeaşi direcţie. La facilitarea formării legăturii de hidrogen contribuie şi raza covalentă foarte mică (0,3 Å) a atomului de hidrogen, fără nivele exterioare ocupate cu electroni, ceea ce face posibilă apropierea altor atomi.

Legătura de hidrogen este răspunzătoare de asociaţiile moleculare din apă, alcooli, acid fluorhidric, acid cianhidric, amoniac, acizi carboxilici, fenoli, aldehide, cetone şi amine.

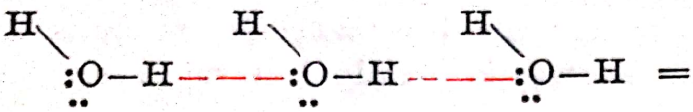
Asociaţiile $(HF)_n$, $(H_2O)_n$, $(CH_3OH)_n$ etc. sînt solvenţi buni pentru compuşii organici care conţin grupe C—OH, COOH, C=O şi NH_2.

Scanned with OKEN Scanner

Iată cîteva exemple de asociaţii:



$= (HF)_n$, $n = 2-4$



$= (H_2O)_n$, în apa lichidă şi în gheaţă.

Legăturile de hidrogen se desfac la ridicarea temperaturii, la scăderea presiunii sau prin diluare cu solvenţi nepolari (de ex. diluarea alcoolilor cu benzen).

Datorită acestor legături se obţin valori anormale pentru solubilităţi, puncte de topire şi de fierbere etc.

Legăturile de hidrogen participă la construcţia reţelelor cristaline ale gheţii, $NaHCO_3$, KH_2PO_4, H_3BO_3, $Al(OH)_3$, $CaSO_4.2H_2O$ etc. În ghips, straturile plane de atomi sînt legate între ele prin punţi de hidrogen; clivajul ghipsului se datoreşte ruperii acestor legături.

În funcţie de structura moleculelor, lanţul de molecule legate prin punţi de hidrogen poate fi linear sau angular.

CONCLUZII:

1) Legătura chimică este o forţă coezivă datorată interacţiunii învelişurilor electronice exterioare ale atomilor din care rezultă o combinaţie chimică.

2) Teoria mecanic-cuantică a covalenţei şi teoria electronică a electrovalenţei explică perfect noţiunea de legătură chimică.

3) Principalele tipuri de legături chimice sînt: legătura ionică, covalentă (inclusiv coordinativă) şi metalică. Dintre legăturile slabe se disting legăturile de hidrogen şi legăturile van der Waals.

4) Legăturile chimice se realizează prin transfer sau prin punere în comun de electroni.

5) Un motiv particular al formării unor legături chimice este tendinţa unor atomi de a-şi realiza un înveliş electronic exterior din opt sau din doi electroni.

Scanned with OKEN Scanner

6) Tipul de legătură chimică este dictat de o serie de factori ca : necesitatea obținerii unui sistem mai sărac în energie, tendința atomilor de a se transforma în ioni, electronegativitatea, energia de ionizare, afinitatea pentru electroni, valența și numerele de oxidare ale atomilor precum și dimensiunile atomilor și ionilor. Există și alți factori care pot da indicații asupra tipului de legătură chimică.

7) Legătura ionică este de natură electrostatică, se realizează între ioni de semn contrar, este nesaturată, neorientată și puternică și este specifică unor compuși cristalini, cu structuri impuse de o serie de factori și cu proprietăți fizice și chimice specifice.

8) Legătura covalentă este o legătură în adevăratul sens al cuvîntului, care se realizează între doi atomi, prin 1—3 perechi de electroni, corespunzător legăturilor simple sau multiple. Legătura covalentă este rigidă, orientată, saturată, puternică și polarizabilă. Există legături covalente polare, nepolare și coordinative, ele imprimînd substanțelor respective proprietăți specifice.

9) Legătura covalentă se formează prin întrepătrunderea unor nori electronici (orbitali) ai atomilor și formarea, din aceștia a unor orbitali moleculari de legătură și de antilegătură. Orbitalii moleculari (legăturile covalente) au aceleași proprietăți ca și orbitalii atomici.

10) Numărul, natura și energia orbitalilor moleculari se stabilesc prin metode ca MO și LCAO.

11) În cîmpul altui atom, atomii pot promova electroni în substraturi superioare energetic și forma orbitali hibrizi identici deși provin din contopirea subnivelelor diferite energetic. Tipurile de hibridizare mai obișnuite sînt sp^3, sp^2 și sp.

12) Legătura covalentă simplă se realizează printr-o pereche de electroni, este tare și simetrică în raport cu axa internucleară.

13) Legăturile duble și triple sînt alcătuite dintr-o legătură σ și una, respectiv două legături π, rezultate din contopirea orbitalilor puri p sau a altor orbitali corespunzători.

14) Legătura coordinativă este o legătură covalentă de tip donor-acceptor.

15) Legăturile chimice sînt localizate și nelocalizate.

Scanned with OKEN Scanner

16) Polarizabilitatea moleculelor este un factor important al reactivității acestora.

17) Legătura metalică se realizează prin electroni comuni tuturor atomilor metalici, mobili în întreaga rețea, situați în banda de valență, care, în stare excitată, pot trece în banda de conducție.

18) Legăturile van der Waals și de hidrogen sînt legături intermoleculare slabe dar care afectează într-o măsură mare proprietățile substanțelor.

Scanned with OKEN Scanner

Stări de agregare

1. CLASIFICARE

În condiţii obişnuite, atomii şi moleculele nu există, în general, ca indivizi separaţi ci fac parte din forme de organizare mai înaltă a materiei, denumite **stări de agregare**. Ele sînt întîlnite în practică, în transformările chimice.

În funcţie de condiţiile externe, materia poate exista în stările

- **solidă**
- **lichidă** şi
- **gazoasă**

În anumite condiţii, starea de agregare depinde de natura particulelor materiale şi de caracterul interacţiunilor lor.

Particulele pot fi **ioni, atomi, molecule simple** sau **polimeri.**

Tipul interacţiunii dintre particule determină tipul de mişcare al acestora, caracteristic fiecărei stări de agregare.

Forţele de atracţie dintre particule, în orice stare de agregare, au un caracter electric, fiind corelate direct sau indirect cu interacţiunea electronilor.

Trecerea de la o stare la alta nu este însoţită de modificări ale compoziţiei stoechiometrice.

2. TRANSFORMĂRI DE STARE

Starea de agregare a unei substanţe depinde de modul în care forţele de atracţie dintre particule contracarează tendinţa acestora de a fi permanent în mişcare, datorită energiei cinetice proprii, în condiţiile date.

Tot ceea ce există în natură rezultă din două tendinţe contrarii: aceea a ordonării şi apropierii căreia i se opune dezordinea şi îndepărtarea. Starea de ordine ideală corespunde cristalelor ideale şi deci

Scanned with OKEN Scanner

unei energii minime a ansamblului de particule. Starea de dezordine ideală corespunde libertăţii maxime de mişcare a particulelor, adică este starea de gaz ideal. Între acestea există stări intermediare iar posibilitatea existenţei lor este definită de **entropie.**

Macroscopic, entropia (energia) unui sistem se măsoară cu **temperatura,** a cărei valoare, la zero grade, în scara absolută, corespunde energiei cinetice şi entropiei egale cu zero a particulelor.

Entropia (dezordinea) descreşte cu creşterea presiunii şi cu scăderea temperaturii. Energia şi entropia cresc la trecerea de la starea solidă la starea lichidă şi gazoasă.

În starea solidă particulele exercită numai mişcări de vibraţie sau de rotire în jurul unei poziţii fixe.

Prin **încălzire** creşte energia cinetică a particulelor şi în momentul în care forţele de atracţie sînt depăşite ca valoare, are loc trecerea în stare lichidă. Fenomenul se numeşte **topire,** are loc la o **temperatură (punct) de topire (p.t.)** şi necesită consumarea unei **călduri latente de topire** (căldură absorbită la p.t. fără ca temperatura să varieze).

Fenomenul invers topirii se numeşte **solidificare.**

Continuînd încălzirea, are loc trecerea în **stare gazoasă (de vapori).** Fenomenul este denumit **vaporizare** şi este opus **lichefierii** sau **condensării.** Dacă vaporizarea are loc lent, afectînd succesiv particulele, fenomenul poartă denumirea de **evaporare.** Dacă temperatura este ridicată pînă la **temperatura (punctul) de fierbere (p.f.),** vaporizarea are loc în toată masa lichidului, se numeşte **fierbere** iar în decursul ei se consumă **căldură latentă de vaporizare.**

Trecerea directă din starea solidă în cea gazoasă se numeşte **sublimare.** Trecerea dintr-o stare cristalină în alta, se numeşte **transformare polimorfă.** Ambele fenomene au temperaturi şi călduri latente caracteristice.

3. CARACTERISTICILE STĂRILOR DE AGREGARE

● **Substanţele gazoase nu au formă proprie** şi în absenţa forţelor exterioare **ocupă uniform spaţiul pe care-l au la dispoziţie.** Sînt **compresibile.** Moleculele gazelor sînt animate de o mişcare continuă, dezordonată.

Scanned with OKEN Scanner

● **Substanţele lichide nu au formă proprie** şi sub acţiunea gravitaţiei **iau forma recipientului. Volumul lor este constant, la o temperatură dată** şi practic, **nu variază cu presiunea.** Dacă nu sînt sub influenţa forţelor externe, **tind să adopte forme sferice,** datorită tensiunii superficiale.

● **Substanţele solide au formă proprie şi volum constant.** În anumite limite ale forţelor de deformare, **sînt elastice,** adică revin la forma iniţială după încetarea acţiunii acestor forţe; peste anumite limite ale forţelor de deformare, devin **plastice.** Sînt **puţin compresibile.** Forţele de atracţie dintre particulele unei substanţe solide sînt aproape egale ca valoare cu cele din starea lichidă a substanţei respective.

4. FORŢE DE ATRACŢIE DINTRE PARTICULE

În orice stare de agregare, între particule pot interveni legături ionice, covalente, metalice, van der Waals şi legături de hidrogen. În substanţe pot fi întîlnite unul sau mai multe tipuri de legături.

5. STAREA SOLIDĂ

Starea normală a materiei solide este **starea cristalină** dar ea poate exista şi în **stare amorfă.**

Substanţele amorfe au particulele componente într-o dezordine parţială sau totală, avînd entropia mare. Sînt compuse din macromolecule sau macroioni. Nu au forme geometrice regulate. Pot fi considerate nişte lichide cu vîscozitate foarte mare (suprarăcite). Tranziţia solid-lichid are loc într-un interval de temperatură. Proprietăţile fizice variază scalar, adică nu depind de direcţie. Materiale amorfe sînt sticla, ceara, cauciucul, materialele plastice etc. Macromoleculele (ionii componenţi) au multe puncte de contact reciproce sau sînt răsucite între ele ceea ce conferă acestor materiale, caracteristicile stării solide.

Substanţele cristaline există sub formă de **cristale propriu-zise** sau de **agregate policristaline** (gheaţa, marmora, majoritatea metalelor

Scanned with OKEN Scanner

etc.). Au o aranjare ordonată a particulelor, în forme geometrice regulate. Au un punct de topire (fuziune, solidificare) caracteristic. Proprietăţile fizice variază vectorial (cu direcţia) în afară de substanţele cristalizate în sistemul cubic. Viteza de propagare a luminii, conductibilitatea electrică şi termică, dilatarea, variază continuu cu direcţia şi se numesc proprietăţi vectoriale continui. Viteza de dizolvare şi de creştere a cristalului, maclarea, clivajul, depind de anumite direcţii sau plane şi se numesc proprietăţi vectoriale discontinui. Ultimele, sînt reprezentative pentru starea cristalină şi constituie anizotropia discontinuă. Starea cristalină poate fi observată cu ochiul liber sau numai cu radiaţii X. Astfel sarea, cuarţul, pirita etc. au cristale mari, pe cînd gheaţa, talcul, marmora, metalele au cristale extrem de mici. În natură substanţele cristaline sînt foarte numeroase.

6. REŢELE CRISTALINE

Reţeaua cristalină este un aranjament ordonat de particule, într-o reţea geometrică regulată.

Cristalele sînt alcătuite dintr-o succesiune de planuri intersectate care alcătuiesc o **reţea spaţială.** În punctele de intersecţie se găsesc particulele (atomi, ioni sau molecule). În cuprinsul reţelei, aranjamentele reciproce ale particulelor se repetă, cristalele avînd o **structură reticulară periodică.** Aranjamentul cel mai mic, care se aseamănă cu cristalul întreg, se numeşte **celulă elementară (cristalină) sau paralelipiped primitiv.** O reţea cristalină conţine foarte multe celule elementare aşezate compact.

Caracteristicile unei celule elementare sînt:

- numărul şi poziţia particulelor care o compun;
- lungimile celor trei muchii;
- unghiurile dintre muchii.

Cristalele sînt **poliedre** cu **feţe plane, muchii şi colţuri.** În natură, cristalele sînt arareori poliedre regulate, dezvoltarea lor pe anumite direcţii depinzînd de condiţiile de formare. **Elementele de simetrie** ale cristalului sînt **planele, axele şi centrele de simetrie.** Diverse tipuri

Scanned with OKEN Scanner

de cristale pot avea unul sau mai multe elemente de simetrie. La unele tipuri de cristale, unghiurile dintre feţe sînt constante.

Pentru ca celulele elementare să se îmbine perfect, geometric, există **32 de clase de simetrie** (combinaţii ale elementelor de simetrie) care se grupează în **7 sisteme cristalografice.** Corespunzător distanţelor de la intersecţia axelor de simetrie la feţe şi unghiurilor dintre axe şi dintre feţe, aceste sisteme sînt următoarele: **cubic, pătratic (tetragonal), rombic (ortorombic), monoclinic, triclinic, romboedric (trigonal) şi hexagonal.** Formele geometrice ale cristalelor, care corespund acestor sisteme sînt: cub, tetraedru, octaedru, dodecaedru pentagonal, prismă şi piramidă.

Forţele de reţea, care leagă particulele în reţeaua cristalină sînt legături chimice şi intermoleculare. Ele determină tipul reţelei cristaline şi proprietăţile cristalului. Mai sînt şi alţi factori care determină tipul de reţea cristalină. Astfel, atomii legaţi prin forţe neorientate (legături ionice, metalice, van der Waals) se aranjează în structuri compacte. Atomii identici, asemănători unor sfere egale, se vor aranja în reţele hexagonale sau cubice compacte (de ex., metalele). În cazul ionilor diferiţi tipul reţelei depinde de raportul razelor cationului şi anionului (de ex. halogenurile alcaline). O reţea ionică este stabilă dacă ionii de semn contrar se ating între ei. Polarizarea ionilor şi ca urmare apariţia covalenţelor parţiale duce la structuri deosebite.

7. DIFRACŢIA RAZELOR X ÎN CRISTALE

O undă luminoasă monocromatică, produce franje de interferenţă, prin difracţie de către o reţea de linii fine, trasate pe o suprafaţă metalică, între care distanţa este egală cu semilungimea de undă ($\lambda/2$).

Razele X, care sînt vibraţii electromagnetice transversale, sînt difractate în reţele cristaline (Max von Laue). Razele X difractate, prin interferenţă, produc pe o placă fotografică pete de intensităţi diferite, simetrice faţă de o pată centrală, datorată razelor nedifractate.

Scanned with OKEN Scanner

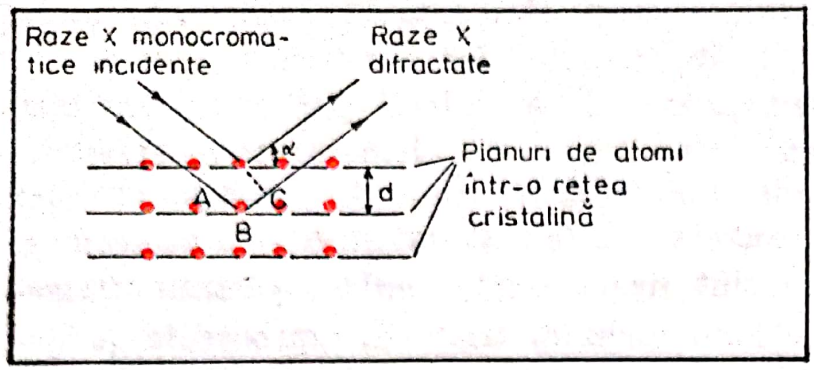


Fig. 68. — Difracția (reflexia) razelor X, pe planele rețelei cristaline

Bragg a demonstrat că intensificarea radiației reflectată de planurile unei rețele și apariția petelor negre simetrice pe placa fotografică, are loc numai dacă diferența de drum (AB + + BC), între două raze X paralele, monocromatice (cu λ unic), satisface relația,

$$2d \sin \alpha = n\lambda$$

Pentru studiul cristalelor cu raze X, se folosesc metoda cristalului rotitor (Polanyi) și metoda pulberilor Debye-Scherrer.

8. REȚELE IONICE

În rețelele ionice nodurile reticulare sînt ocupate de ioni. Forțele de rețea sînt electrovalențele. Fiecare ion este înconjurat de un număr de ioni de semn contrar determinat de raportul dintre razele și sarcinile acestora. Acesta este numărul de coordinare. El poate avea valorile 3, 6, 8 și 12 și foarte rar 5, 7 și 9.

Substanțele ionice sînt solide deoarece legătura ionică este tare. Au p.t. care variază după tăria legăturii, între 801° pentru NaCl și 2575° pentru CaO. Sînt dure dacă legătura este puternică și razele ionilor și distanțele dintre aceștia sînt mici. Sînt casante datorită respingerii dintre sarcinile identice, apropiate prin lovire sau comprimare. Sînt dielectrice dacă în rețea nu există goluri dar conduc curentul în stare topită sau dizolvată. Sînt transparente și incolore în afară de unii compuși ionici ai metalelor tranziționale.

O rețea tipică este cea a clorurii de sodiu, care este o rețea cubică cu fețe centrate. Numărul de coordinare al ionilor Na^+ și Cl^- este 6, adică coordinarea este octaedrică, ionii identici fiind așezați la col-

Scanned with OKEN Scanner

ţurile unui octaedru care are în centru un ion de semn contrar. În ansamblu, raportul ionilor $Na^+ : Cl^-$ fiind 1:1, cristalul este electroneutru.

Reţeaua clorurii de cesiu este cubică centrată intern. Coordinarea este tetraedrică deoarece un ion este înconjurat de opt ioni de semn contrar, aşezaţi în colţurile unui cub.

Există reţele din ioni complecşi, cu un ion simplu şi altul complex sau cu ambii ioni complecşi, în nodurile reticulare. Spre exemplu, calcita este formată din ioni Ca^{2+} şi CO_3^{2-}.

Unii compuşi ionici au reţele stratificate, planurile sau straturile fiind unite prin forţe van der Waals (de ex., CdI_2) sau prin legături de hidrogen (de ex., ghipsul $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, hidroxizi ca $Al(OH)_3$ etc.).

9. REŢELE COVALENTE

În nodurile reticulare ale reţelelor covalente sînt atomi legaţi unul de altul, covalent. Cristalul covalent este o moleculă uriaşă.

Structura reţelelor covalente este determinată de numărul şi de orientarea în spaţiu a covalenţelor. De aceea, numărul de coordinare este mic (1—4).

Legătura covalentă fiind puternică, reţelele covalente sînt foarte stabile iar cristalele dure şi cu p.t. ridicate. Sînt casante deoarece legăturile covalente sînt rigide. Cristalele covalente nu conduc curentul electric şi căldura.

Diamantul are o reţea covalentă compactă dar mai afînată decît o reţea cubică. Atomii de carbon sînt situaţi în centrul unor tetraedre şi în colţurile acestora. Covalenţele fac, între ele, unghiuri de 109°28′. Aceasta înseamnă că atomii de carbon sînt hibridizaţi sp^3 şi sînt uniţi prin legături σ, lungi de 1,54 Å. În reţeaua diamantului mai cristali-

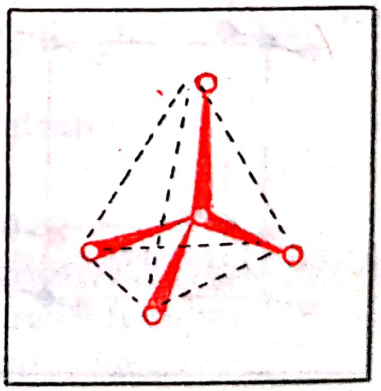


Fig. 69. — Reţeaua diamantului

zează doar cîteva substanţe: siliciul, germaniul, staniul cenuşiu şi carbura de siliciu (SiC, carborundul).

Grafitul are o reţea cristalină stratificată, alcătuită din plane paralele de atomi de carbon, aşezaţi la colţurile unor hexagoane regulate, cu unghiuri de 120°, ceea ce indică o hibridizare sp^2 a carbonului şi trei legături σ între atomii dintr-un plan. Orbitalii p nehibridizaţi ai atomilor, populaţi cu cîte un electron, formează un orbital π molecular extins, de o parte şi de alta a fiecărui plan. Din acest motiv, grafitul este conductor electric şi clivează.

10. REŢELE MOLECULARE

Aceste reţele au în noduri, molecule covalente, forţele de reţea fiind slabe, de tip van der Waals.

Cele mai simple reţele moleculare le formează gazele rare, cristalizate la temperaturi joase. Moleculele poliatomice dau reţele mai complicate.

În reţelele moleculare fiecare moleculă îşi păstrează individualitatea. Reţelele sînt afînate. Cristalele moleculare au densităţi şi durităţi mici, p.t. şi p.f. joase şi sînt izolatori electrici.

Proprietăţile fizice se intensifică paralel cu tăria legăturilor fizice dintre molecule (forţe van der Waals < forţe dipol-dipol < legături de hidrogen), cu creşterea numărului de atomi în molecule (mai multe puncte de contact), a simetriei, a greutăţii şi a polarităţii moleculelor. Simetria moleculelor accentuează compactitatea iar greutatea moleculară mare, prin prezenţa atomilor mai mulţi sau mai grei, sporeşte atracţiile mecanic-cuantice dintre molecule, mărind rezistenţa reţelelor moleculare la acţiunea forţelor destructive. Astfel p.t. ale gazelor rare cresc cu greutatea atomică.

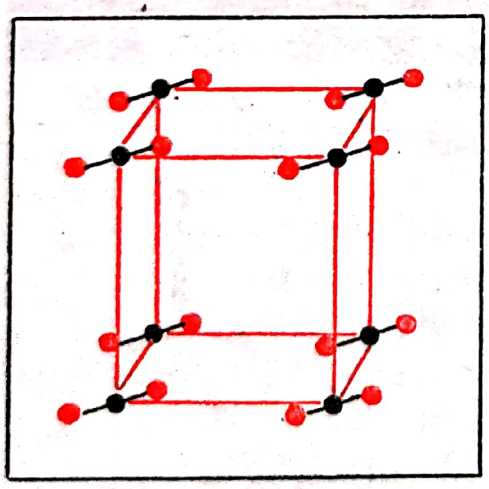


Fig. 70. — Reţea moleculară (schematizată) a bioxidului de carbon

Acidul fluorhidric, cu molecule foarte polare, între care se stabilesc legături de

Scanned with OKEN Scanner

hidrogen, care au circa 10% din tăria legăturii covalente, are p.t. —83°C, mai ridicat decît al acidului clorhidric (—115°) şi bromhidric (—87°); acidul bromhidric, cu greutate moleculară mai mare are p.t. mai înalt decît acidul clorhidric.

Din determinări cu raze X ale distanţelor interatomice, în reţele moleculare, se pot calcula razele covalente ale atomilor.

Unele molecule cum sînt cele de sulf (în sulful plastic), se grupează în reţele catenare ca şi $(SO_3)_n$, $(Se)_n$, $(SeO)_n$, compuşii organici cu mărime moderată etc.

11. REŢELE METALICE

În reţeaua metalică atomii metalelor sînt uniţi prin legături metalice care imprimă reţelelor proprietăţi caracteristice. Datorită colectivizării electronilor de valenţă, în benzi de valenţă, se poate considera că în nodurile reticulare sînt ioni metalici.

Marea majoritate a metalelor sînt alcătuite din conglomerate (mozaicuri) de cristale foarte mici numite **cristalite.** Se pot obţine şi **monocristale** de metale, printr-o cristalizare foarte lentă (de ex., firele de wolfram din becurile electrice).

Norul electronic comun şi orientarea perfectă a planurilor de atomi, în reţelele metalice, imprimă metalelor calităţile excepţionale pentru prelucrări mecanice. Tratamentele termice, mecanice şi alierea modifică structura mozaicată şi orientarea cristalitelor în metale, îmbunătăţindu-le proprietăţile şi rezistenţele mecanice.

Aproape toate metalele cristalizează în una din următoarele trei tipuri de reţele:

- reţea cubică compactă (cub cu feţe centrate);
- reţea cubică centrată intern şi
- reţea hexagonală compactă.

Multe metale prezintă polimorfism reversibil (enantiotropie). Această proprietate este utilizată în metalurgia fierului.

Raza metalică se calculează din structurile compacte.

Metalele cu raze atomice mari (Na, K, Ag, Au etc.) sînt ductile, plastice, cu puncte de topire şi rezistenţe mecanice mici; cele cu raze

Scanned with OKEN Scanner

mici, de la mijlocul perioadelor au rezistenţe mecanice şi puncte de topire ridicate, comparativ cu primele metale şi cu cele de la sfîrşitul seriilor de metale tranziţionale.

Semimetalele au caracter intermediar şi structuri anormale, necompacte (de ex. Mn), parţial ionice (covalente) (de ex. Al, Pb), de alt tip dar cu caracter metalic (de ex. Sn^{2+}) sau covalent (de ex. Sn^{4+}). Aceste elemente apar în reţele, în stări de valenţă diferite.

Aliajele sînt faze solide, omogene, provenite din minimum două metale şi se clasifică în următoarele grupe:

- **Soluţiile solide** se formează între metale înrudite chimic şi cu raze metalice apropiate. Ele apar în **serii continui** (miscibilitate reciprocă nelimitată a metalelor) între metalele grupelor Ia, IIa sau din aceeaşi subgrupă (de ex. K + Rb, Au + Ag, Fe + Ni, etc.) sau în **serii discontinui** (solubilitate reciprocă limitată) între metalele de mai sus şi cele de la finele seriilor tranziţionale sau semimetale.
- **Combinaţiile intermetalice** sînt combinaţii stoechiometrice între metalele alcaline, alcalino-pămîntoase şi nemetale sau metale învecinate cu acestea. Sînt substanţe ionice, cu compoziţie bine definită şi cu proprietăţi metalice, ca de ex., LiHg, Mg_2Si, FeSn etc.
- **Fazele intermediare** sînt soluţii solide cu stabilitate condiţionată de anumite limite de compoziţie şi temperatură (de ex., alamele).

12. SUBSTANŢE IZOMORFE ŞI POLIMORFE

Izomorfismul este proprietatea unor substanţe cu formule chimice asemănătoare de a forma cristale identice. Realizarea lui este determinată de tipul comun de reţea cristalină şi de apropierea razelor atomice; de exemplu, $KMnO_4$ şi $KClO_4$ sînt izomorfe.

Soluţiile solide sau **cristalele mixte** derivă din izomorfism şi constau din reţele cristaline în care ionii de acelaşi tip sînt distribuiţi întîmplător în nodurile reticulare. KBr şi KCl formează o **serie izomorfă** sau o **serie continuă de soluţii solide** deoarece au o **misci-**

Scanned with OKEN Scanner

bilitate nelimitată. Alte substanţe sînt miscibile numai în anumite proporţii, avînd lacune de miscibilitate. Aliajele sînt soluţii solide.

Polimorfismul este proprietatea unor substanţe de a cristaliza în tipuri diferite de reţele cristaline. De exemplu, carbonul apare cristalizat în sistemul cubic (diamant) şi hexagonal (grafit) ; ferul, în diverse domenii de temperatură, se prezintă în trei stări polimorfe (α, β şi γ).

Alotropia constă din faptul că unele elemente pot apare în forme, respectiv structuri moleculare sau cristaline diferite, datorită unor deosebiri în natura legăturilor chimice.

Polimorfismul este cauzat de deplasarea reciprocă a planurilor cristaline sau de rotaţia ionilor complecşi din nodurile reticulare, în alte poziţii (de ex., ionii NH_4^+ şi NO_3^- duc la cele cinci forme polimorfe ale NH_4NO_3).

Trecerea dintr-o stare polimorfă în alta se numeşte transformare polimorfă. Aceasta poate fi ireversibilă (monotropă) sau reversibilă (enantiotropă). Punctele (temperaturile) de transformare polimorfă sînt caracteristice.

13. DIELECTRICI, SEMICONDUCTORI ŞI CONDUCTORI

La interacţiunea a doi atomi, orbitalii atomici se întrepătrund pentru a forma orbitali de legătură şi de antilegătură, fiecare nivel atomic scindîndu-se în două nivele de energie moleculare. Dacă un cristal este format din N atomi, fiecare stare atomică va fi scindată în N nivele. N este mare deoarece într-un centimetru cub dintr-un cristal metalic sînt 10^{22}—10^{23} atomi; ca urmare cele N nivele energetice sînt foarte apropiate între ele, formînd o bandă de energie.

În ordinea crescătoare a energiilor, orbitalii atomici sau moleculari se populează fiecare cu maximum doi electroni. Banda ocupată cu electroni determină legătura chimică şi se numeşte bandă de valenţă iar zona liberă, situată mai sus, se numeşte bandă de conducţie. Aceste două benzi, în funcţie de structura atomilor se suprapun sau nu ; dacă nu se suprapun, între ele există o zonă liberă denumită bandă interzisă.

Scanned with OKEN Scanner

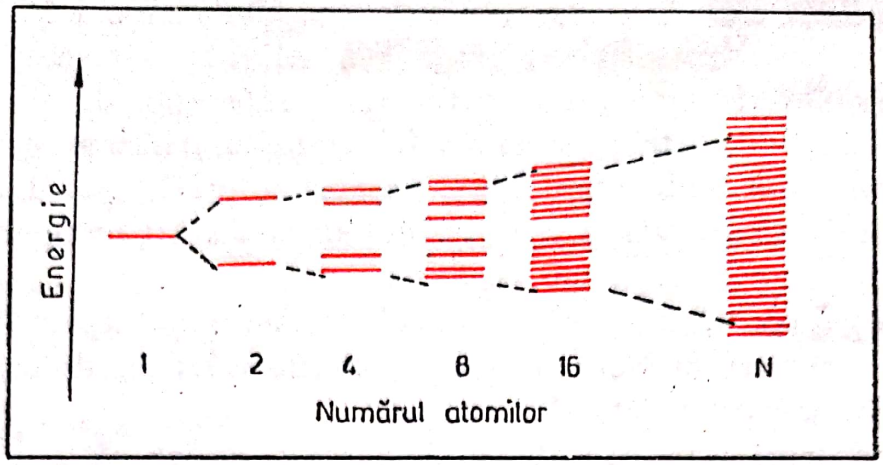


Fig. 71. — Zone de energie în legături succesive ale atomilor

După modul în care sînt aranjate şi populate benzile, substanţele pot fi, **dielectrici (izolatori)**, **semiconductori** sau **conductori** (metalele). În dielectrici, lăţimea benzii interzise este de peste 3 eV; în semiconductori, de 0,1—3 eV iar în conductori este nulă.

În **cristalele metalice** banda de valenţă este slab populată cu electroni puternic delocalizaţi şi foarte mobili.

În **cristalele covalente** straturile de valenţă sînt saturate şi ca atare banda de valenţă este restrînsă. Banda de conducţie este complet separată de o diferenţă mare de potenţial (> 3 eV) şi este necesară o energie de excitare mare pentru a transfera electronii din banda de valenţă în cea de conducţie. Ca atare, substanţele covalente sînt dielectrice.

În **cristalele ionice** straturile exterioare ale electronilor şi deci, benzile de valenţă sînt saturate cu electroni şi separate de o bandă liberă de energie mare (> 3V). Pentu aceasta, în condiţii normale, substanţele ionice sînt dielectrici.

În **cristalele moleculare,** moleculele fiind unite prin forţe slabe, există benzi interzise largi care fac ca aceste cristale să fie dielectrice

Semiconductorii necesită energii mici pentru a transfera electroni din banda de valenţă în cea de conducţie. Transferul se întîmplă atunci cînd o legătură bielectronică este distrusă prin absorbţia unei cuante de energie (încălzire sau iluminare). Un electron este transferat

Scanned with OKEN Scanner

în banda de conducţie iar unul rămîne în banda de valenţă, în acest fel formîndu-se un **gol** sau o **vacanţă**:

$$\uparrow\downarrow \quad + h\nu = \quad \oplus \quad + \quad \downarrow \quad + \quad \uparrow$$

Electroni în banda de valenţă — Gol în banda de valenţă — Electron în banda de valenţă — Electron în banda de conducţie

În acest moment, dacă se aplică o diferenţă de potenţial, electronii din banda de conducţie se deplasează către anod iar cei din banda de valenţă, trec în locurile goale, lăsînd un nou gol, în care vin electronii următori, ş.a.m.d. Golurile dau impresia că se mişcă în direcţia catodei. Deci, conducerea electricităţii în semiconductori se face prin electroni transferaţi în banda de conducţie, denumită **conductibilitate prin electroni (tip n)** şi prin golurile din banda de valenţă, denumită **conductibilitate prin goluri (tip p)**.

Conductibilitatea semiconductorilor creşte cu temperatura, deoarece transferul electronilor, interbenzi, se amplifică. La zero absolut, semiconductorii nu mai conduc curentul, situaţie inversă faţă de metale.

Raportul dintre numărul electronilor şi golurilor variază după conţinutul de **impurităţi** al semiconductorilor, care fac să se evidenţieze conductibilitatea de tip *n* sau *p*. Prin **dopare** (adaos de cantităţi mici de atomi străini în reţea), se realizează semiconductori de tipul dorit. Semiconductorul dopat pare că este alcătuit din cele două tipuri de semiconductori, separaţi de o graniţă denumită **joncţiune *n* — *p***. Din specificul conducerii curentului electric prin semiconductori se poate realiza, spre exemplu, trecerea curentului alternativ într-un singur sens, caz în care semiconductorul este un **redresor**.

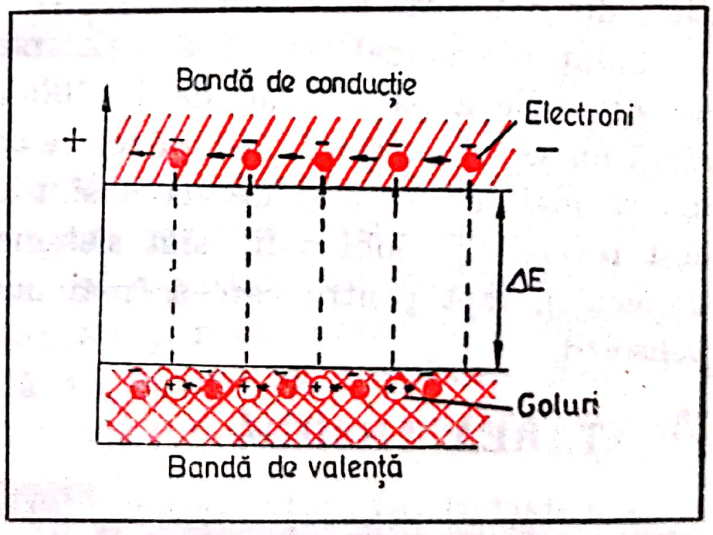


Fig. 72. — Schema conductibilităţii în semiconductori

Scanned with OKEN Scanner

Defectele structurale ale cristalelor induc, în special, conductibilitatea prin goluri. Defectele Schottky sînt goluri provenite din neocuparea unor noduri ale reţelei, de către ioni sau atomi. Defectele Frenkel sînt goluri rezultate din migrarea unui cation cu volum mic, într-o poziţie interstiţială în reţea. Aceste defecte se întîlnesc, în special, în combinaţiile nestoechiometrice (combinaţii care nu respectă legea proporţiilor definite), ca oxizi, sulfuri etc.

În general, toate cristalele cu legături nemetalice sînt semiconductori dar în special, cele cu legături covalente de energie joasă. În condiţii obişnuite, semiconductori sînt substanţele simple ca siliciul, germaniul, seleniul, telurul şi borul. Importanţi sînt compuşii care au structura diamantului.

14. STAREA MEZOMORFĂ

Poate fi definită drept o stare intermediară, de trecere de la starea cristalină la cea amorfă. Substanţele, în această stare, au proprietăţile lichidelor dar manifestă şi anizotropia cristalelor.

Spre deosebire de cristale care au o simetrie tridimensională, lichidele anizotrope, denumite şi cristale lichide, au fie o simetrie unidimensională (starea nematică), fie una bidimensională (starea smectică).

Din prima categorie fac parte, spre exemplu, unii derivaţi ai lecitinelor; din a doua categorie, fac parte unele sisteme visco (elasto)-plastice, din categoria soluţiilor coloidale.

Soluţiile coloidale (solii) sînt sisteme microeterogene, cu un grad de dispersie a particulelor de 1—100 milimicroni. Solii sînt liofobi, dacă nu se solvatează şi liofili dacă se solvatează. Prin uscare, primii nu se mai redizolvă şi de aceea sînt denumiţi ireversibili; secunzii sînt reversibili. Solii liofili sînt sisteme omogene (soluţii de macromolecule), fapt pentru care se mai numesc şi coloizi micelari (suspensoizi).

15. STAREA LICHIDĂ

Se caracterizează prin aceea că forţele care acţionează între particule sînt puternice dar insuficiente pentru a împiedica mişcarea relativă a particulelor.

Scanned with OKEN Scanner

Lichidele ocupă un loc intermediar, între solide care au o structură ordonată pe domenii largi, şi gaze, care se caracterizează prin absenţa vreunei structuri şi prin mişcarea haotică a particulelor. Astfel, lichidele au volum la fel cu solidele, dar nu au formă, ca şi gazele. În apropierea punctelor de solidificare şi de fierbere au o structură mai ordonată şi respectiv, mai dezordonată.

Temperatura şi presiunea au un rol important în menţinerea stării lichide. Particulele lichidului formează grupuri cibotactice, care se menţin prin forţe van der Waals slabe (la apă, prin legături de hidrogen) şi care se distrug datorită agitaţiei termice. În acest mod este asigurată fluiditatea şi structurarea lichidelor. Lichidele au fluidităţi diferite. Ele curg, tinzînd să atingă un nivel minim de energie potenţială.

Teoria golurilor arată că structura lichidelor este apropiată de a cristalitelor; o reţea cristalină, prin topire, se destramă parţial, continuîndu-şi existenţa în faza lichidă cu deosebirea că între particule există mult mai multe goluri.

Datorită difuziunii, două lichide puse în contact fără nici o perturbare a echilibrului lor intern, îşi amestecă particulele. Factorul responsabil este agitaţia permanentă a particulelor lichidelor. Aceasta este cauza mişcării browniene adică a mişcării continue, spontane şi dezordonate a unor particule de cîţiva microni, suspendate într-un lichid.

Structura şi proprietăţile fizice ale lichidelor depind de proprietăţile chimice ale particulelor sale şi de caracterul şi intensitatea forţelor care acţionează între ele. Astfel, moleculele apei se asociază în complecşi datorită legăturilor de hidrogen; lichidele cu molecule nepolare au numere de coordinare mari în aceşti complecşi, deoarece interacţiunea şi poziţia reciprocă a particulelor lor depinde de forţele de dispersie, care sînt nesaturate şi neorientate; din aceleaşi motive şi metalele în stare lichidă au numere de coordinare mari. Aceşti complecşi nu au o structură rigidă şi nu se dispun ordonat, pe domenii prea mari.

Topiturile de cristale ionice sînt conductori ionici iar cele ale metalelor rămîn conductori electronici.

Scanned with OKEN Scanner

În condiții obișnuite, majoritatea substanțelor lichide sînt alcătuite din molecule.

Punctele de fierbere și de solidificare depind de mărimea, masa, forma moleculelor și atomilor, precum și de natura legăturii chimice dintre aceste particule. De exemplu, în grupa VIIIa, ele cresc cu masa atomică.

Ionizarea lichidelor depinde de structura lichidului și de posibilitatea de mișcare relativă a moleculelor sale (viteza, caracterul și intensitatea legăturilor moleculare). Spre exemplu, moleculele apei sînt asociate prin legături de hidrogen, în complecși (tetraedrici etc.). Datorită agitației termice, în acești complecși se poate rupe o legătură covalentă O—H iar protonul poate fi transferat unei molecule de apă. Are loc un **proces donor-acceptor** în care protonul transferat se leagă covalent, rezultînd un ion de hidroniu și un ion hidroxil. Reacția simplificată este următoarea:

$$HOH---HOH \rightleftharpoons [OH_3]^+ + [OH]^-$$

Deci, prin ionizarea apei se formează doi ioni complecși care dacă se ating, refac cele două molecule de apă. Procesul este reversibil și continuu dar gradul de ionizare a apei este mic datorită tăriei legăturilor O—H.

Un proces similar are loc și în alte lichide în care acționează legături de hidrogen intermoleculare:

$$NH_3---H_3N \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

$$SH_2---H_2S \rightleftharpoons SH_3^+ + SH^-$$

$$NO_3H---HNO_3 \rightleftharpoons NO_3H_2^+ + NO_3^-$$

Reacțiile de acest tip, însoțite de transferul unui proton, se numesc **reacții protolitice.** Alte reacții de tip donor-acceptor în care este transferat alt ion (F^-, Cl^- etc.) se numesc **aprotice.**

Ionii complecși formați se înconjoară de un nor de molecule, adică se **solvatează ionic**. Ionii de tip OH_3^+, NH_4^+ etc. se numesc ioni **lyonium** iar cei de tip OH^-, NH_2^- etc. se numesc **lyați.**

Deci, în reacțiile de ionizare, unele molecule sînt **donoare** ale unei perechi de electroni, **adică baze,** iar altele **acceptoare, adică**

acizi. În cazul transferării protonului, molecula care îl cedează este acidul iar cea care îl acceptă, este baza.

Proprietăţile acide şi bazice sînt cele două aspecte ale acţiunii acido-bazice şi se manifestă între substanţe cu aceste proprietăţi opuse. Substanţe ca H_2O, H_3N şi HNO_3 au şi proprietăţi acide (acceptoare de electroni, respectiv donoare de protoni) şi bazice (donoare de electroni şi respectiv acceptoare de protoni) adică sînt amfotere.

Substanţele cu molecule covalente, nepolare, stabile (O_2, Cl_2, CF_4, în stare lichidă) ionizează foarte puţin. Lichefierea substanţelor ionice se rezumă doar la o deplasare reciprocă a ionilor, căci ele sînt deja ioni.

16. STAREA GAZOASĂ

Se caracterizează prin aceea că particulele gazului (atomi, molecule) nu sînt asociate ci se mişcă liber într-un volum care depăşeşte cu mult dimensiunile particulelor însăşi. Rarefierea face ca drumul liber mijlociu, de exemplu în cazul azotului, adică drumul parcurs de o moleculă între două ciocniri succesive, să fie de $5 \cdot 10^{-5}$ cm, mai mare de un milion de ori decît raza moleculară. Pe de altă parte, moleculele gazelor au o mare energie cinetică, mişcîndu-se necontenit, dezordonat, cu viteze de sute de metri pe secundă şi ciocnindu-se reciproc de miliarde de ori pe secundă.

Volumul este mai mare şi densitatea mai mică decît în starea lichidă. Astfel, 1 l de apă care la 4°C are densitatea egală cu 1 g/cm³ se transformă, la 100°C şi 1 atm., în 1600 l vapori cu densitatea de $6 \cdot 10^{-4}$ g/cm³.

În condiţii normale, starea gazoasă este specifică gazelor monoatomice (grupa VIIIa) şi substanţelor covalente cu greutate moleculară mică (H_2, O_2, N_2, Cl_2, CO_2, HCl, H_2S, NH_3, unele hidrocarburi etc.). Restul substanţelor se transformă în vapori la temperaturi mai înalte.

Gazele nu au formă şi volum propriu, ocupă uniform tot spaţiul disponibil şi le este propriu fenomenul de difuziune, ca şi lichidelor, dar amestecîndu-se în orice proporţie.

Scanned with OKEN Scanner

La presiuni mici și temperaturi mult deasupra punctului de lichefiere, gazele au comportament asemănător și se află în **starea de gaz perfect.**

La presiuni și temperaturi normale, gazele încep să-și manifeste individualitatea. Aceasta se accentuează la presiuni mari și temperaturi joase. Se spune că gazele se află în **starea reală.** Ea este specifică proceselor industriale. În aceste condiții, interacțiunea dintre particulele gazului devine deosebit de evidentă.

Gazele reale se supun **ecuației lui van der Waals:**

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

în care, p = presiunea, V = volumul molar, T = temperatura absolută a gazului, în °K, R = constanta universală a gazelor, iar a și b = = constante specifice unui gaz. Efectul forțelor de atracție care acționează între molecule, este exprimat prin termenul a/V^2 iar volumul propriu al particulelor, denumit corecție a volumului, covolum sau împătritul volumului molecular, de către termenul b.

La presiuni mici și volume mari, corecțiile tind către zero și se obține ecuația gazelor perfecte:

$$(p + 0)(V + 0) = RT$$

Ecuația van der Waals capătă altă formă dacă se efectuează înmulțirile și se divid toți termenii cu p:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0$$

TEORIA CINETICĂ A GAZELOR PERFECTE explică comportarea gazelor folosind legile mecanicii clasice.

Presiunea unui gaz este determinată de numărul de ciocniri ale particulelor gazului, cu pereții recipientului. Ea crește cu numărul de molecule din unitatea de volum și cu temperatura, datorită creșterii numărului de impacturi cu pereții.

Scanned with OKEN Scanner

Teoria cinetică pleacă de la presupunerea că particulele gazului sînt punctiforme, că se mişcă încontinuu, uniform, rectiliniu, în tot volumul disponibil, că nu interacţionează şi că se ciocnesc elastic. Gazele se pot lichefia prin comprimare, răcire, comprimare cu răcire şi detentă. Ele nu pot fi lichefiate prin mărirea presiunii deasupra temperaturii critice. Temperatura critică şi presiunea critică corespunzătoare, volumul molar critic şi densitatea critică sînt valori caracteristice oricărei substanţe. La temperatura critică coexistă fazele gazoasă, lichidă şi solidă ale unei substanţe.

17. ALTE STĂRI ALE MATERIEI

PLASMA este, în general, un amestec continuu de atomi, electroni, ioni pozitivi şi nuclee atomice. Ea apare prin încălzirea substanţelor la temperaturi de mii sau milioane de grade, fiind denumită, în mod corespunzător, „rece" sau „caldă". În totalitate, plasma este electroneutră dar are conductibilitate ionică şi electronică.

Plasma se formează în fulgere, în aurorele polare, în arcuri electrice, în materialele luminiscente ale lămpilor cu neon şi argon şi în alte procese. Cea mai mare parte a materiei cosmice — stele, nebuloase, materie interstelară — este plasmă. Soarele este un gigant de plasmă.

Perspectivele utilizării plasmei sînt foarte promiţătoare, în special în direcţia folosirii energiei reacţiilor termonucleare. În tehnica actuală, plasma este aplicată la tuburile fluorescente, laserul cu gaz, plasmatronul folosit la sudura şi tăierea metalelor, motorul magnetohidrodinamic cu plasmă folosit la propulsarea rachetelor cosmice etc.

MATERIA LA PRESIUNI MARI (zeci şi sute de mii de atmosfere) suferă modificări. Se realizează ruperi şi formări de legături chimice şi structuri cristaline dense. De exemplu, în aceste condiţii, grafitul trece în diamant iar cuarţul în stisovit (cu 60% mai dens decît cuarţul). Cu ajutorul presiunilor mari, în industrie se obţin astăzi, materiale extradure.

La presiuni mari, substanţele dielectrice capătă proprietăţi semiconductoare sau chiar metalice.

Scanned with OKEN Scanner

Se presupune că atomii au structuri electronice normale, pînă la adîncimi de 120 km, unde presiunea este de circa $6 \cdot 10^4$ atm. La adîncimi de circa 3000 km (presiuni de milioane de atmosfere), nivelele energetice interne, libere ale atomilor, se modifică, umplîndu-se cu electroni din straturile exterioare. S-ar ajunge la un sistem periodic cu numai 5 perioade cu 2, 8, 18, 32 şi respectiv, 50 de elemente.

La presiuni extrem de mari, este posibil ca electronii să fie presaţi în nuclee, unde unindu-se cu protonii, ar da neutroni. S-ar obţine atunci **starea neutronică a materiei.** Aceasta ar corespunde etapei dinaintea exploziei unei supernove. La condensări şi mai mari s-ar obţine **starea hyperonică a materiei,** cu particule foarte grele.

Există o infinitate de stări posibile ale materiei.

Antimateria ar putea avea o organizare inversă ca a materiei, adică nuclee cu antiprotoni (protoni cu sarcină negativă) şi antielectroni (electroni cu sarcină pozitivă). Din interacţiunea materiei cu antimateria s-ar elibera energii de 1000 de ori mai mari decît cele rezultate din fisiunea nucleară.

CONCLUZII:

1) Stările de agregare sînt forme de organizare ale materiei. În funcţie de natura particulelor şi a caracterului interacţiunilor dintre ele, materia poate exista în stare solidă, lichidă şi gazoasă.
2) Stările de agregare şi cele intermediare sînt caracterizate de entropie (gradul de dezordine) care se măsoară macroscopic prin temperatură.
3) Trecerile dintr-o stare în alta, prin modificarea condiţiilor externe (presiune şi temperatură) se numesc transformări de stare. Acestea au parametri caracteristici (temperaturi şi călduri latente, la presiune normală).
4) Între particule acţionează forţe de atracţie.
5) Starea solidă a materiei este de obicei cristalină dar poate fi şi amorfă.
6) Reţelele cristaline sînt aranjamente geometrice, regulate, ale particulelor care definesc o celulă elementară prin a cărei multiplicare se

Scanned with OKEN Scanner

realizează cristalul. Un cristal are elemente de simetrie. O celulă elementară este caracterizată de numărul şi poziţia particulelor componente, de lungimea muchiilor şi de unghiurile dintre ele. Există 32 de clase de simetrie grupate în 7 sisteme cristalografice. Forţele coezive dintre particule se numesc forţe de reţea.

7) Studiul cristalelor se face cu ajutorul razelor X.

8) Corespunzător naturii particulelor şi forţelor de reţea, se disting reţele ionice, covalente, moleculare şi metalice, cu caracteristici specifice. Din aceste reţele se determină razele ionice, covalente, van der Waals şi metalice.

9) Aliajele sînt faze solide, omogene, metalice, cunoscute ca soluţii solide, combinaţii intermetalice şi faze intermediare.

10) Identitatea unor reţele cristaline la substanţe diferite şi diversitatea reţelelor la o aceeaşi substanţă, definesc izomorfismul şi respectiv polimorfismul. Ultimul nu trebuie confundat cu alotropia.

11) După modul de aranjare şi populare a benzilor de valenţă şi conducţie şi după lăţimea benzii interzise, printre cristalele metalice, covalente, ionice şi moleculare se pot distinge: conductorii, semiconductorii şi dielectricii.

12) Semiconductorii sînt de tip *n* sau *p* şi prin modificarea controlată a acestor caractere li se imprimă diverse proprietăţi importante în practică.

13) Starea mezomorfă este intermediară între cea cristalină şi amorfă.

14) Starea lichidă are trăsături specifice. O proprietate importantă este ionizarea lichidelor prin procese donor-acceptor pe baza căreia se deosebesc reacţii protolitice şi aprotice, molecule bazice, acide şi amfotere.

15) Starea gazoasă are proprietăţi specifice. În funcţie de presiunea şi temperatura sistemelor, gazele pot fi în starea de gaz perfect sau în starea reală, definită de ecuaţia van der Waals.

16) Există o infinitate de stări posibile ale materiei.

Scanned with OKEN Scanner

Sisteme disperse

1. NOȚIUNI

Substanțele pot exista în mai multe stări de agregare, simultan (de ex., gheață — apă — vapori) alcătuind un **sistem eterogen.**

Există sisteme alcătuite din substanțe diferite ca natură și în diferite stări de agregare. Acestea sînt **sisteme disperse.**

Sistemele disperse sînt sisteme microeterogene, în care o substanță este dispersată în alta denumită mediu de dispersie. Ambele pot fi prezente în diferite stări de agregare.

După gradul de dispersie (mărimea particulelor) sistemele pot fi:

- grosiere = suspensii și amestecuri eterogene; diametrul particulelor $> 10^{-4}$ cm;
- fine = coloizi; diametrul particulelor = $1 \div 0{,}1$ microni;
- omogene = soluții; dispersie la scară moleculară sau ionică.

Tipul de sistem care se formează depinde de caracterul și intensitatea interacțiunilor dintre particulele diferitelor substanțe.

2. DEFINIȚII

Soluția este un sistem monofazic de diferite compoziții, alcătuit din doi sau mai mulți componenți. Este omogenă. Se formează prin **procesul de dizolvare.**

Solventul (dizolvantul) este mediul de dispersie. Starea sa de agregare, de obicei, nu se schimbă la formarea soluției. Dacă substanțele sînt în aceeași stare de agregare, solvent este considerat componentul în exces.

Soluțiile pot fi gazoase, lichide sau solide.

Substanța dizolvată se mai numește **solvat, solut sau dizolvat.**

Scanned with OKEN Scanner

3. SOLUȚII GAZOASE

La presiuni obișnuite, forțele intermoleculare din gaze sînt infinitezimale și ele se pot amesteca în orice proporție.

O soluție gazoasă este un amestec fizic în care particulele își păstrează individualitatea, se mișcă întîmplător și în care lipsește o structură definită.

Aerul este un amestec de gaze format din 78% vol. N_2, 21 % vol. O_2, 1 % gaze inerte, CO_2, vapori de apă etc.

Presiunea totală a unui amestec gazos este suma presiunilor parțiale ale constituenților. Pentru aer, dacă presiunea totală este egală cu 760 mm, se obțin următoarele presiuni parțiale:

$$p_{N_2} = \frac{760 \cdot 78}{100} = 590 \text{ mm Hg} \qquad p_{O_2} = \frac{760 \cdot 21}{100} = 159{,}6 \text{ mm Hg}$$

La presiuni mari, cînd densitatea gazelor este comparabilă cu a lichidelor, formarea soluțiilor gazoase este însoțită de modificarea volumului și de efecte termice. Dizolvarea se aseamănă cu cea în lichide iar cantitățile dizolvate sînt apreciabile. În industrie, solubilitatea cuarțului, la temperaturi ridicate, în vapori de apă saturați, comprimați, este utilizată la creșterea monocristalelor mari de cîteva kilograme.

4. SOLUȚII LICHIDE

Au o structură internă pe domenii mici. Soluțiile diluate au o structură asemănătoare cu a solventului iar cele concentrate, cu a dizolvatului.

Soluțiile lichide sînt amestecuri omogene, gaz-lichid, lichid-lichid, sau solid-lichid. Teoriile vechi consideră solventul inert iar soluțiile, amestecuri fizice. În realitate particulele solventului împrejmuiesc și se leagă de particulele solutului, în complecși denumiți solvați (hidrați, în cazul apei).

În natură și în procese industriale se întîlnesc nenumărate soluții. Cele mai importante sînt cele apoase.

Scanned with OKEN Scanner

5. SOLUBILITATEA

Dizolvarea şi structura soluţiilor lichide depind direct de diferenţa de solubilitate a substanţelor considerate şi deci de natura solventului şi dizolvatului.

Solubilitatea este proprietatea unei substanţe de a se dizolva într-un solvent. Se exprimă prin cantitatea, în grame, de substanţă dizolvată la 20°C, în 100 g solvent. La alte temperaturi sînt alte solubilităţi.

Soluţiile pot fi **diluate** (solut puţin, solvent mult), **concentrate, saturate** (în care nu se mai dizolvă substanţă) şi **nesaturate**. Soluţiile care conţin mai mult solvat decît solubilitatea acestuia, sînt **suprasaturate** şi se obţin la evaporarea lentă a soluţiilor. **Cristalizarea** din soluţii este folosită la **purificarea** substanţelor.

În funcţie de solubilitate, substanţele sînt de trei feluri

- uşor solubile ($>$ 10 g/100 g apă); de ex., $NaNO_3$ — 87,5 g/100 g apă;
- greu solubile ($\approx$ 1 g/100 g apă); de ex., Ag_2SO_4 — 0,57 g/100 g apă şi
- insolubile ($<$ 0,01 g/100 g apă); de ex., AgCl — 0,00014 g/100 g apă.

Lichidele sînt **complet (nelimitat) miscibile** (apă-alcool), **parţial (limitat) miscibile** (apă-eter) şi **nemiscibile** (Fe şi Ag, în stare topită). Miscibilitatea diferită a lichidelor este folosită la **separări prin extracţie.**

Prin **solubilitatea unui gaz** se înţelege volumul de gaz, în condiţii normale (0° şi 760 mm Hg) care se dizolvă într-un volum de lichid. **Coeficientul de absorbţie al gazului** este solubilitatea gazului într-un litru de lichid, la o presiune şi o temperatură dată.

Coeficienţii de absorbţie ai gazelor, în anumite limite, depind de natura şi de compoziţia chimică a gazului şi dizolvantului şi se supun următoarelor legi:

- **Legea lui Henry** stabileşte că, la o anumită temperatură, solubilitatea gazului (grame) este proporţională cu presiunea sa p, deasupra soluţiei.

Scanned with OKEN Scanner

● Legea lui Dalton arată că, dintr-un amestec de gaze, fiecare gaz se dizolvă proporțional cu presiunea sa parțială în amestecul gazos. Așa se explică pentru ce, în apă, concentrația oxigenului este mai mare decît în aer; oxigenul are un coeficient de absorbție mai mare ca al azotului.

Solubilitățile substanțelor în lichide, în funcție de temperatură, variază astfel:

● cresc paralel cu temperatura, la majoritatea solidelor, în afară de NaCl care este indiferentă și $CaCl_2$, respectiv, Na_2SO_4 a căror solubilitate scade cu temperatura;

● scad cu creșterea temperaturii și cresc cu presiunea, la gaze;

● cresc cu temperatura la lichide.

Variația solubilității cu temperatura este diferită la diverse substanțe.

Substanțele se dizolvă preferențial în solvenți cu care se aseamănă chimic:

● Substanțele nepolare se dizolvă în solvenți nepolari.

● Substanțele polare se dizolvă în solvenți polari.

6. CAUZELE ȘI MECANISMUL DIZOLVĂRII

Cauzele dizolvării derivă din tendințele antagoniste ale materiei și anume, de a avea o cît mai mare libertate de mișcare (legată însă de o energie mai mare) și de a se situa la un nivel energetic cît mai jos (care este propriu însă sistemelor ordonate). Prima tendință se manifestă prin difuziunea solutului în solvent, iar a doua prin degajarea căldurii de dizolvare. Dizolvarea are loc cu efect exoterm dacă legăturile solut-solvent sînt mai puternice decît cele dintre particulele solutului; în caz contrar efectul este endoterm. Dizolvarea nu are loc dacă cheltuiala de energie este prea mare.

Mecanismul dizolvării constă din desprinderea particulelor solutului, prin ruperea legăturilor dintre acestea sub influența interacțiunilor cu solventul, din care rezultă legături mai puternice decît în substanța solidă. Procesul de formare a legăturilor solut-solvent, se numește solvatare (hidratare, în cazul apei). Legăturile sînt de tip ion-dipol, de hidrogen etc. O parte din particulele dizolvate se

Scanned with OKEN Scanner

redepun în rețeaua inițială. Dacă viteza de dizolvare este egală cu cea contrară, se ajunge la un echilibru.

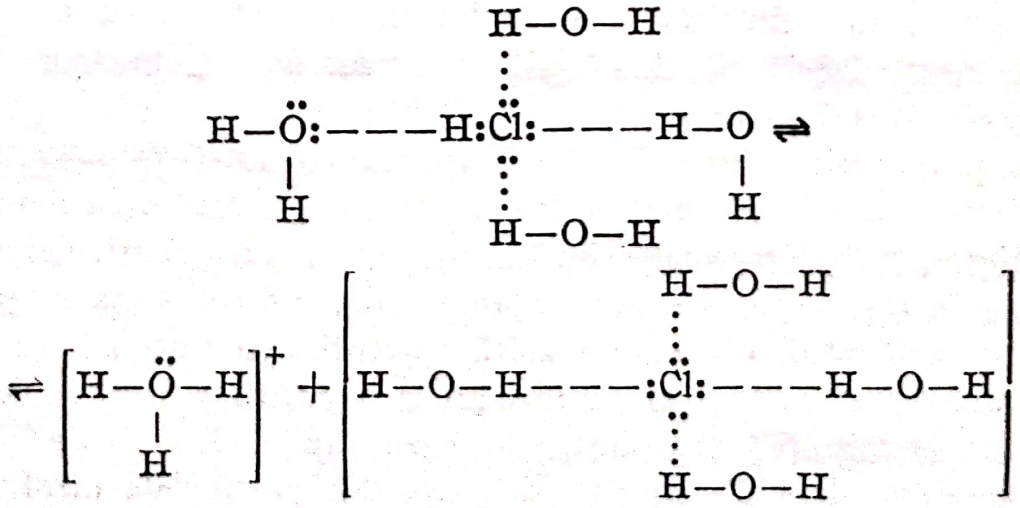
Viteza de dizolvare crește cu gradul de măcinare (suprafața de contact solid-lichid), amestecarea (agitarea) și încălzirea sistemului la sisteme solid-lichid și lichid-lichid și cu presiunea la sisteme gaz-lichid.

7. IONIZAREA ȘI DISOCIEREA ÎN SOLUȚII

În soluție, ca și în lichidele separate, interacțiunea moleculelor duce la ionizarea lor.

Disociația electrolitică sau ionizarea în soluție este desfacerea unei substanțe în ioni solvatați sub acțiunea moleculelor solventului. Prin dizolvare, substanțele ionice se separă (disociază) în sarcini de semn contrar, proporțional cu polaritatea moleculelor solventului; separarea sarcinilor în cazul substanțelor covalente este precedată de o rupere heterolitică a legăturii chimice (ionizare).

Gradul de ionizare al unei substanțe este raportul dintre numărul de molecule ionizate și numărul total de molecule dizolvate. El este determinat de capacitatea solutului și solventului de a dona sau accepta electroni. Pentru multe substanțe, apa, amoniacul lichid și acidul fluorhidric lichid sînt cei mai ionizanți solvenți deoarece au molecule dipol și interacționează prin mecanismul donor-acceptor utilizînd perechile de electroni neparticipanți și prin legături de hidrogen. Astfel, HCl este complet ionizat în solvenți polari ca apa, alcoolul și amoniacul și nu se ionizează în solvenți nepolari:



Scanned with OKEN Scanner

În solvaţii (hidraţii) ionici, cationii sînt legaţi de moleculele din stratul de solvatare, prin legături donor-acceptor iar anionii, prin legături de hidrogen. Numărul de coordinare al ionilor, în soluţii diluate, de obicei corespunde covalenţei lor maxime. De exemplu, în cazul Al^{3+} acest număr este 6, corespunzător ionului complex hidratat $[Al(H_2O)_6]^{3+}$; legăturile în complex sînt puternice deoarece din soluţii, poate fi precipitat compusul cristalin $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Multe substanţe cristalizează din soluţii cu **apă de cristalizare** şi se numesc **hidraţi.** Unele substanţe formează mai mulţi hidraţi ca, de exemplu, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ şi $CaCl_2 \cdot H_2O$. Prin încălzire hidraţii se dizolvă în apa de cristalizare.

Deshidrataţi prin încălzire, hidraţii se transformă în **substanţe anhidre.** Acestea pot fi **substanţe higroscopice,** absorbind apa din atmosferă. **Substanţele delicvescente** pot absorbi atîta apă încît să se dizolve în ea (de ex., $CaCl_2$).

Procesul de dizolvare este însoţit de modificări ale volumului. De regulă, volumul soluţiei este mai mic decît suma volumelor componenţilor (spre ex., în cazul soluţiei apă-alcool, cu 3,5% mai mic).

Adesea se schimbă şi culoarea substanţelor, prin formarea ionilor hidrataţi.

Existenţa efectelor termice şi a modificărilor de volum şi culoare, pe de o parte şi a inconstanţei compoziţiei, pe de altă parte, sugerează un caracter dualist al soluţiilor, şi anume, de compuşi chimici şi de amestecuri fizice.

8. EXPRIMAREA CONCENTRAŢIEI SOLUŢIILOR

Concentraţia unei soluţii este cantitatea de substanţă dizolvată, raportată la cantitatea de solvent utilizată. Titrul (T) reprezintă grame solut/1 cm^3 de soluţie.

Concentraţia procentuală în greutate (de masă), (%), este cantitatea de substanţă dizolvată (grame) în 100 g de soluţie.

Concentraţia procentuală în volume (% vol) reprezintă volumul de substanţă dizolvată în 100 g de soluţie. Pentru gaze fie că se indică densitatea sau presiunea gazului, fie că se exprimă volumul de gaz în

Scanned with OKEN Scanner

condiţii normale (0°C şi 1 atm) (de ex., m^3N = metru cub în condiţii normale).

Concentraţia molară (xm, x = numărul de moli), reprezintă numărul de moli de substanţă dizolvată într-un litru de soluţie. Molaritatea m a unei soluţii este $m = \frac{g/M}{1l}$, unde g este cantitatea de substanţă în grame iar M este masa moleculară a substanţei. O soluţie cu molaritatea 1 se numeşte molară şi se notează 1 m. Molarităţile mai mari ca 1 se numesc „2 molare" ... „13 molare" etc. iar cele mai mici decît 1, „molar pe zece", „molar pe o mie" etc.

Concentraţia molală indică numărul de moli de solut dizolvat în 1000 g de dizolvant. **Titlul** unei soluţii este numărul de moli dizolvaţi într-un cm^3 de solvent.

Concentraţia normală sau **normalitatea** exprimă numărul de echivalenţi-gram (vali) de substanţă dizolvată într-un litru de soluţie. Soluţiile pot fi $1N$, $14N$, $0{,}1N$ etc.

Fracţia molară (x) este raportul dintre numărul de moli (n_i) ai unei substanţe şi numărul total de moli ai tuturor substanţelor (inclusiv solventul) din soluţie: $x_i = n_i / \Sigma n_i$. Suma fracţiilor molare este egală cu 1.

Concentraţia procentuală molală este mărimea $100x_i$.

Concentraţia exprimată în grade Beaumé (Bé) este utilizată în industrie. În scara Beaumé, punctul zero este densitatea apei; 10° Bé reprezintă concentraţia unei soluţii de 10% NaCl. Acest interval divizat, permite extinderea scării, în afara lui.

Densitatea lichidelor mai dense decît apa, este dată de relaţia

$$d = \frac{144{,}30}{144{,}30 - {}^\circ\text{Bé}}$$

iar a celor mai puţin dense decît apa, de relaţia,

$$d = \frac{144{,}30}{144{,}30 + {}^\circ\text{Bé}}$$

Numărul de °Bé se află introducînd în soluţie un **areometru** marcat în °Bé, pentru intervalul corespunzător de densităţi.

Scanned with OKEN Scanner

9. PUNCTELE DE FIERBERE ȘI DE CONGELARE ALE SOLUȚIILOR

La adăugarea unei substanțe nevolatile la un solvent, presiunea de vapori deasupra soluției se micșorează, ceea ce duce la creșterea punctului de fierbere și la coborîrea celui de solidificare al acesteia.

Legea lui Raoult: scăderea presiunii de vapori (p) a soluției, în raport cu cea a dizolvantului (p_0), este direct proporțională cu fracția molară (x_2) a substanței dizolvate.

$$\frac{p_0 - p}{p} = x_2 = 1 - x_1$$

, unde x_1 = fracția molară a solventului.

Legea este valabilă pentru soluții ideale, adică pentru soluții diluate de neelectroliți a căror dizolvare are loc fără modificare de volum.

Variațiile punctelor de fierbere (Δt_f) și de solidificare (Δt_s) sînt date de expresiile,

$$\Delta t_f = K_e \cdot c = K_e \cdot \frac{m}{M} \quad \text{și} \quad \Delta t_s = K_s \cdot c = K_s \cdot \frac{m}{M}$$

care arată că variațiile cresc cu concentrația soluției și nu depind de natura substanței. În aceste expresii, c este concentrația soluției, m este masa solutului într-un litru de soluție iar M masa sa moleculară. Constantele K_e și K_s se numesc constanta ebulioscopică și respectiv, crioscopică și reprezintă variația unuia din cele două puncte, la o soluție cu molalitatea egală cu unu.

Formulele de mai sus permit determinarea maselor moleculare. Metoda ebulioscopică folosește un ebulioscop prevăzut cu un termometru diferențial (Beckmann) cu ajutorul căruia se determină diferența de temperatură dintre dizolvant și soluție, cu o precizie de 0,001 °C. Metoda crioscopică folosește un crioscop și este asemănătoare cu precedenta.

La electroliți, valorile experimentale sînt mai mari decît cele calculate, datorită ionizării electrolitului care duce la creșterea numărului de particule solvatate. De aici a derivat renumita ipoteză a lui Arrhenius.

Scanned with OKEN Scanner

10. OSMOZA

Osmoza este **difuziunea** care se produce **printr-o membrană semipermeabilă** care lasă să treacă moleculele solventului dar nu şi ale substanţei dizolvate. Difuziunea se datoreşte forţei dirijate dinspre solvent sau soluţia mai diluată, către soluţia mai concentrată. Această forţă pe unitatea de suprafaţă se numeşte **presiune osmotică.** În lipsa membranei semipermeabile, difuziunea are loc în ambele sensuri.

Presiunea osmotică se măsoară cu o **celulă osmotică** sau **osmometru.** Difuziunea solventului în compartimentul cu soluţie mai concentrată se măsoară prin creşterea înălţimii (h) a coloanei de lichid, în acest compartiment, creştere echivalentă cu valoarea presiunii osmotice.

Membranele semipermeabile pot fi de origine animală, vegetală şi artificială. Pentru molecule mari (de ex. zaharoză) se utilizează membrane animale. Membrane bune se obţin prin precipitarea hexacianoferatului (II) de cupru, în porţelan poros.

Legile presiunii osmotice au fost descoperite de van't Hoff. Legea generală este asemănătoare cu a gazelor perfecte:

$$p_{\text{osmotică}} \cdot V = nRT$$

> Presiunea osmotică a unei soluţii este egală cu presiunea pe care ar exercita-o substanţa dizolvată, dacă ar fi în stare gazoasă şi ar ocupa un volum egal cu cel al soluţiei.

Aceste legi servesc la determinarea maselor moleculare (în special a macromoleculelor).

Osmoza joacă un **rol primordial în celulele vii. Endo-** şi **exoosmoza** definesc trecerea solventului din exteriorul spre interiorul celulelor vii şi invers. Soluţiile cu presiuni osmotice identice se numesc **izoosmotice** iar cele cu acelaşi număr de molecule, **izotonice.** O soluţie **hipertonică** are o concentraţie mai mare decît una **hipotonică.** Membrana celulară este semipermeabilă. Prin ea difuzează apa şi anumiţi ioni (Na^+, K^+, Cl^- etc.). Celulele vegetale introduse

Scanned with OKEN Scanner

în soluţii hipertonice se distrug prin plasmoliză celulară (difuzarea apei prin exoosmoză); în soluţii hipotonice se produce turgescenţa (umflarea), care determină starea normală a plantelor. Vestejirea plantelor se datoreşte insuficienţei endoosmozei.

Hemoliza (umflarea şi plesnirea hematiilor) are aceleaşi cauze.

Orice soluţie introdusă în organism pe cale parenterală (nu prin tubul digestiv), trebuie să fie izoosmotică cu lichidele din organism, deci cu o soluţie de 8,6‰ NaCl (ser fiziologic). Organismele au mecanisme de osmoreglare (rinichii).

11. ACIZI ŞI BAZE

Ionizarea compuşilor cu hidrogen, în stare lichidă, duce la formarea ionilor solvataţi lyonium şi lyat:

$$H_2O---H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad H_3N---H_3N \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Dizolvarea unui compus, în unul din aceste medii, poate intensifica fie caracterul lor donor (bazic), fie cel acceptor (acid). Din acest punct de vedere,

> un acid este un compus care prin dizolvare determină creşterea concentraţiei ionilor pozitivi (lyonium) a solventului.

Spre exemplu:

$$\underset{\text{donor}}{H_2O}---\underset{\text{acceptor}}{HCl} \rightleftharpoons \underset{\text{ion oxoniu}}{OH_3^+} + Cl^-$$

$$\underset{\text{donor}}{H_3N}---\underset{\text{acceptor}}{HCl} \rightleftharpoons \underset{\text{ion amoniu}}{HN_4^+} + Cl^-$$

Moleculele de HCl sînt acceptori de perechi de electroni datorită transferului de protoni şi deci HCl este un acid. Solvenţii (H_2O şi NH_3) sînt donori de electroni (acceptori de protoni) şi sînt compuşi

Scanned with OKEN Scanner

bazici. Ca atare, concentrația ionilor lyonium (OH_3^+ și NH_4^+ în apă și respectiv în amoniac lichid) crește față de a solventului pur.

La fel,

> o bază este un compus care prin dizolvare determină creșterea concentrației ionilor negativi (ioni lyat) a solventului.

În solvenți corespunzători poate fi crescută funcția donoare a HCl:

$$HCl---HF \rightleftharpoons F^- + ClH_2^+$$
donor acceptor ion lyat

Deci dizolvînd HCl în HF, crește concentrația ionilor F^- față de cea din HF pur.

În soluții apoase dizolvarea NH_3 determină creșterea concentrației ionilor OH^-:

$$H_3N---HOH \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$$
donor acceptor ion lyat

Prin reacția acizilor și bazelor se formează molecule de solvent. Reacția este denumită neutralizare.

Deoarece afinitatea pentru protoni este mai mare în NH_3 decît în H_2O, acizii slabi în soluții apoase sînt tari în amoniac lichid.

12. SOLUȚII SOLIDE

Rețeaua cristalină a soluțiilor solide este formată din atomi, ioni sau molecule diferite, distribuite întîmplător.

Soluțiile solide de substituție se formează în cazul asemănării rețelelor cristaline și a dimensiunilor particulelor. Spre exemplu, ionii Cl^- din rețeaua KCl pot fi înlocuiți total cu ioni Br^-.

Soluțiile de încorporare provin din pătrunderea unor particule în interstițiile rețelei cristaline formate din particule mai mari, cu condiția ca o particulă să nu fie mai mic ă decît 2/3 din cealaltă. Ase-

Scanned with OKEN Scanner

menea soluţii se obţin la cristalizarea concomitentă a ferului şi carbonului.

Formarea soluţiilor solide este însoţită de efecte termice, modificări de volum, modificarea unor proprietăţi etc. şi are loc la cristalizarea soluţiilor lichide.

13. COMPUŞI DE INCLUZIUNE

Tectohidraţii sînt incluziuni ale unor săruri cu multe molecule de apă ($Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$) în gheaţă. Sarea se numeşte „musafir" iar gheaţa „gazdă".

Aducţii canal şi **colivie** se disting prin forma golurilor din cristal pentru substanţa „oaspete" (musafir). Compuşii de incluziune de tip colivie se numesc **clatraţi.** Exemple sînt „hidraţii gazelor", formaţi prin incluziunea Cl_2, CH_4, Ar etc., în spaţiile libere ale gheţii, rezultînd corespunzător diferitelor modificaţii de gheaţă, clatraţi cu formule ca $X \cdot 6H_2O$, $X \cdot 8H_2O$ etc. Ei pot servi la separarea gazelor, hidrocarburilor, la desalinizarea apei etc.

14. EUTECTICE

Sînt amestecuri microcristaline, de substanţe slab solubile reciproc, în stare solidă, formate în timpul cristalizării din soluţiile (topiturile) lor, la un anumit raport al concentraţiilor acestora. Eutecticele au puncte de topire mai joase decît constituenţii lor.

CONCLUZII:

1) Sistemele disperse sînt sisteme microeterogene alcătuite din substanţe dispersate într-un mediu de dispersie, în aceeaşi sau diferite stări de agregare. Se clasifică în suspensii, coloizi şi soluţii.
2) Soluţiile sînt sisteme monofazice, omogene obţinute prin dizolvarea unei substanţe într-un solvent.
3) Soluţiile gazoase sînt amestecuri fizice, omogene.
4) Soluţiile lichide se obţin prin dizolvarea unui gaz, lichid sau solid într-un lichid. Ele sînt amestecuri omogene în care particulele substanţei dizolvate sînt solvatate (hidratate).

Scanned with OKEN Scanner

5) Solubilitatea este proprietatea unei substanţe de a se dizolva într-un solvent. Pe baza ei se disting soluţii diluate, concentrate, nesaturate, saturate şi suprasaturate, precum şi substanţe uşor şi greu solubile şi insolubile. Solubilităţile sînt influenţate de factori externi dar depind de natura solventului şi dizolvatului.

6) Cauzele dizolvării provin din tendinţele antagoniste ale materiei, de a avea libertate de mişcare şi respectiv de a se ordona pentru a avea stări de energie cît mai joasă. Echivalentele experimentale ale acestora sînt difuziunea şi efectele calorice care însoţesc dizolvarea.

7) Mecanismul dizolvării constă din interacţiunile solvent-solut a căror tărie depăşind pe cea dintre particulele solutului, le face pe acestea să treacă în soluţie.

8) Disociaţia electrolitică sau ionizarea în soluţie este desfacerea substanţelor în ioni solvataţi sub acţiunea solventului. Substanţele ionice se separă direct în ioni iar cele covalente, în prealabil, se rup heterolitic.

9) Gradul de ionizare reflectă un proces donor-acceptor de electroni şi depinde de natura solutului şi solventului.

10) Hidraţii sînt substanţe cristaline, cu apă de cristalizare.

11) Procesul de dizolvare este însoţit de modificări ale volumului şi uneori ale culorii substanţelor.

12) Concentraţia unei soluţii este cantitatea de substanţă dizolvată, exprimată în grame, procente, moli etc. raportată la un volum sau o cantitate de soluţie sau solvent.

13) Presiunea de vapori deasupra unei soluţii se micşorează faţă de cea a solventului ceea ce duce la creşterea punctului de fierbere şi la scăderea celui de solidificare. De aici derivă două metode de determinare a maselor moleculare.

14) Osmoza este o difuziune selectivă prin membrane semipermeabile, caracterizată de o presiune osmotică. Este de o importanţă capitală pentru celulele vii. Din legile ei, asemănătoare cu ale gazelor perfecte, derivă o metodă de determinare a maselor moleculare.

15) Din ionizarea unor compuşi cu hidrogen (H_2O, NH_3), în stare lichidă şi a unor substanţe, în aceştia, se pot defini acizii şi bazele; primii cresc concentraţia ionilor pozitivi iar secunzii, pe cea a ionilor negativi ai solventului.

Scanned with OKEN Scanner

16) Soluţiile solide sînt de substituţie izomorfă şi interstiţiale.
17) Compuşii de incluziune sînt substanţe cu multe molecule de apă, incluse în gheaţă, de tipul tectohidraţilor, aducţilor canal şi colivie (de ex., clatraţii).
18) Eutecticele sînt amestecuri microcristaline de substanţe insolubile una în alta, cu compoziţii bine definite, care se formează prin cristalizare din soluţii (topituri).

PROBLEME:

1) Acidul sulfuric de concentraţie 96% are densitatea $\rho = 1,84$. Să se calculeze numărul de mililitri de acid necesari pentru a prepara o soluţie 0,2 m şi una 0,2 n.

2) Dintr-o soluţie care conţine 10,6 g Na_2CO_3 anhidru la 1000 ml se scot 20 ml şi se titrează cu 21 ml soluţie de HCl. Să se afle concentraţia procentuală şi normalitatea soluţiei de acid clorhidric.

3) Dacă presiunea de vapori a apei pure, la 20°C este de 17,5 mm Hg, să se calculeze presiunea de vapori, la aceeaşi temperatură, a unei soluţii care conţine 1 mol substanţă dizolvată în 720 g apă.

4) Punctul de fierbere al unei soluţii care conţine 0,08 g naftalină dizolvată în eter etilic, pe 1 ml, creşte la 37,66°C faţă de 36,83°C în cazul eterului etilic pur. Să se calculeze masa moleculară a naftalinei, ştiind că constanta ebulioscopică a eterului pur este de 2,12°C.

5) Care este presiunea osmotică a unei soluţii care conţine 0,1 moli de neelectrolit a litru, la 0° şi 20°C?

Răspunsuri:

1) 1 mol $H_2SO_4 = 98$ g; 0,2 moli $H_2SO_4 = 19,6$ g; 1 ml H_2SO_4 96% = 1,84 g şi conţine $96 \cdot 1,84/100 = 1,77$ g H_2SO_4. a) Deoarece pentru 1000 ml soluţie 0,2 m H_2SO_4 sînt necesare 19,6 g H_2SO_4, numărul de mililitri de H_2SO_4 96% în care se găsesc 19,6 g H_2SO_4, va fi de $19,6 \cdot 1/1,77 = 11,08$ ml H_2SO_4 96%. Aceştia vor fi adăugaţi peste $1000 - 11,08 = 988,92$ ml apă. b) Echivalentul $H_2SO_4 = 98/2 = 49$. 1 l soluţie 0,2 n conţine $49 \cdot 0,2 = 9,8$ g H_2SO_4, care vor proveni din $9,8 \cdot 1/1,77 = 5,53$ ml H_2SO_4 96%.

2) Reacţia de titrare este: $2HCl + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$. Greutăţile moleculare sînt: HCl = 36,45 şi $Na_2CO_3 = 106$. Conform reacţiei $2 \cdot 36,45 = 72,90$ g HCl vor neutraliza 106 g Na_2CO_3. În 20 ml soluţie Na_2CO_3 se găsesc $0,0106 \cdot 20 = 0,2120$ g Na_2CO_3 care corespund la $72,9 \cdot 0,212/106$ g HCl = 0,1458 g conţinute în 21 ml soluţie HCl. Concentraţia soluţiei de HCl este de 0,1458/21 = 0,0069 g HCl/ml şi $0,0069 \cdot 100 = 0,69\%$ HCl; 6,9 g (la 1 l)/36,45 = 0,189 n.

Scanned with OKEN Scanner

3) Din $p_0 - p = p \cdot x_2 = p \cdot \frac{n}{(N+n)}$ ($n = 1$ mol substanță, $N = 720 : 18 = 40$ moli apă) rezultă $p_0 - p = 17{,}5 \cdot 1/41 \approx 0{,}43$ mm Hg. Presiunea de vapori a soluției este de $17{,}5 - 0{,}43 = 17{,}07$ mm Hg.

4) În formula $\Delta t_f = K_c \cdot \frac{m}{M}$, $\Delta t_f = 37{,}66 - 36{,}33 = 1{,}33°C$, $K_c = 2{,}12$, $m = 0{,}08 \cdot 1000 = 80$ g, de unde $M = 2{,}12 \cdot 80/1{,}33 \approx 128$.

5) Presiunea osmotică a unei soluții care conține 1 mol substanță la 0°C este 22,4 atm. Presiunea osmotică este proporțională cu concentrația soluției și se poate scrie: $\frac{22{,}4}{x} = \frac{1}{0{,}1}$, de unde $x = 22{,}4$ atm la 0°C. În relația lui van't Hoff, $p_{osmotică} \cdot V = nRT$, $n = 0{,}1$, $T = 273 + 20 = 293°$, $R = 0{,}082$ l · atm/mol · grad și $V = 1$ l, rezultă $p_{osmotică}$ la $20° = 0{,}1 \cdot 293 \cdot 0{,}082/1 = 2{,}4026$ atm.

Scanned with OKEN Scanner

Cinetica reacţiilor chimice

1. OBIECTUL CINETICII CHIMICE

Cinetica chimică se ocupă cu viteza şi mecanismul reacţiilor chimice.

Reacţiile chimice sînt procese chimice prin care substanţele se transformă unele în altele. Varietatea lor este imensă. Ele se desfăşoară în tot cuprinsul existenţei materiale, de la transformările celor mai elementare substanţe, pînă la procesele chimice de o complexitate greu de intuit.

Contactul reciproc este o condiţie necesară pentru reacţia chimică. Structura moleculară, energia legăturilor chimice, reactivitatea substanţelor şi alţi cîţiva factori determină mecanismul şi viteza unei reacţii chimice.

Sinteza este procesul de obţinere a substanţelor complicate din unele simple. Transformarea inversă este **descompunerea**. Descompunerea în substanţe mai simple sau chiar elementare, în vederea determinării lor calitative şi cantitative, se numeşte **analiză**.

Reacţiile chimice pot fi **omogene**, dacă decurg într-un mediu uniform (gazos, lichid sau solid) sau **eterogene**, dacă decurg în medii neomogene, adică dacă substanţele sînt în stări de agregare diferite. În acest caz, reacţia chimică are loc la interfaţa fazelor.

2. CARACTERISTICILE REACŢIILOR CHIMICE

În afară de dezintegrările radioactive, toate reacţiile chimice decurg după următoarele legi:

● **Legea conservării atomilor** stabileşte că, într-o reacţie chimică, numărul de atomi ai fiecărui element rămîne neschimbat.

Scanned with OKEN Scanner

● **Legea conservării masei** definește că masa totală a substanțelor, într-o reacție chimică, rămîne constantă.

● **Legea proporțiilor definite** arată că rapoartele maselor (volumelor, în cazul gazelor) substanțelor care reacționează chimic și care rezultă din reacție, sînt constante și bine definite.

Potrivit acestor legi, o reacție chimică este reprezentată prescurtat printr-o **ecuație chimică,** folosind simbolurile chimice ale elementelor și formulele chimice ale moleculelor. Substanțele care reacționează, denumite **reactanți,** se scriu în membrul întîi al ecuației; cele care rezultă, denumite **produși,** se scriu în membrul doi. Balanța numărului de atomi, în ecuația chimică, se stabilește cu ajutorul **coeficienților** care se scriu în fața formulelor sau simbolurilor.

Ecuațiile chimice permit stabilirea cantităților participanților la o reacție chimică, adică efectuarea calculelor chimice, în următoarea succesiune:

● Se stabilește ecuația chimică.

● Se verifică coeficienții.

● Fiecare substanță se exprimă în moli. La substanțele gazoase, acest lucru se realizează ținînd cont că volumul molar, în condiții normale (0°C și 1 atm) este de 22,4 l.

● Din ecuația chimică se calculează cantitatea de substanță necunoscută.

3. VITEZA REACȚIILOR CHIMICE

Viteza unei reacții chimice este numărul de procese elementare care au loc în unitatea de timp și de volum (în reacții omogene) și pe unitatea de suprafață (în reacții eterogene). Se exprimă prin modificarea concentrației reactanților, de obicei, în moli per litru, în unitatea de timp:

$$v = -\frac{\Delta c_r}{\Delta t} = \frac{\Delta c_f}{\Delta t}, \text{ mol/litru} \cdot \text{secundă}$$

Scanned with OKEN Scanner

(Semnul (—) provine din faptul că concentrația reactanților (r) se micșorează; indicele f se referă la produșii finali).

Modificarea concentrației, Δc, reprezintă modificarea numărului de moli în unitatea de volum $\Delta n/V$.

Viteza reacțiilor chimice se mai poate exprima prin modificarea unei proprietăți a sistemului: culoare, conductibilitate, presiune etc.

4. LEGEA VITEZEI

Viteza reacțiilor chimice depinde de proprietățile reactanților (compoziția chimică, structura moleculară, energia legăturilor chimice, reactivitatea și starea de agregare), de concentrația substanțelor reactante și a catalizatorilor și de condițiile externe (temperatură, presiune, iradiere cu raze X, ultraviolete etc.).

Viteza unei reacții omogene depinde de numărul de ciocniri ale particulelor reactante, în unitatea de timp. Conform teoriei probabilității, acest număr este direct proporțional cu concentrația reactanților. Legea vitezei exprimă acest fapt și se determină experimental:

Viteza unei reacții chimice este direct proporțională cu produsul concentrațiilor reactanților.

Pentru reacția generală bimoleculară (de ordinul al II-lea), $A + B \rightarrow$ produși

legea vitezei este, $$\boxed{v = k \cdot c_A \cdot c_B}.$$

Constanta (de proporționalitate) de viteză, k, depinde de toți factorii care influențează viteza, în afară de concentrațiile reactanților. Ea reprezintă viteza unei reacții chimice atunci cînd concentrația reactanților este egală cu unitatea.

Viteza de reacție este neuniformă, deoarece scade în timp, paralel cu micșorarea concentrațiilor reactanților.

Scanned with OKEN Scanner

Durata unei reacţii se apreciază prin **timpul de înjumătăţire** ($t_{1/2}$) a concentraţiei iniţiale a reactanţilor şi clasifică reacţiile astfel:

- foarte lente; zeci de ani $\geqslant t_{1/2} \geqslant$ cîteva luni;
- lente; zile $\geqslant t_{1/2} \geqslant$ minute;
- rapide; minute $\geqslant t_{1/2} \geqslant 10^{-3}$ secunde;
- instantanee; $t_{1/2} < 10^{-3}$ secunde.

Pentru o **reacţie monomoleculară**, $A \rightarrow B + C$, (de ordinul I), legea vitezei $v = -\Delta c_A / \Delta t = k_1 \cdot c_A$ se poate exprima şi ca derivata concentraţiei în raport cu timpul, $v = -dc_A/dt = k_1 \cdot c_A$. Notînd numărul de molecule iniţiale (la timpul $t = 0$) cu n_0 şi la timpul t, cu n, separînd variabilele, $-dn/n = kdt$ şi integrînd între limitele n_0 şi n, respectiv 0 şi t, se obţine expresia $\ln n = -kt + C$ (C = constanta de integrare), care duce la expresia:

$$n = n_0 e^{-kt}$$

Reacţiile trimoleculare, de tipul $aA + bB + cC \rightarrow$ produşi, sînt rare iar viteza de reacţie este dată de o expresie de tipul $v = k[A]^a [B]^b [C]^c$, în care a, b şi c se numesc ordine de reacţie ale reactanţilor A, B şi C iar suma $(a + b + c)$ reprezintă ordinul total de reacţie. Un exemplu de reacţie trimoleculară este reacţia:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

5. ENERGIA DE ACTIVARE

O reacţie chimică are loc dacă prin ciocnirea particulelor reactanţilor se realizează o astfel de apropiere încît electronii se redistribuie în legături noi. Pentru aceasta, energia particulelor trebuie să întreacă **bariera de potenţial** datorită forţelor repulsive dintre norii lor electronici. Energia minimă a **particulelor active**, necesară pentru declanşarea reacţiei, se numeşte **energie de activare**. Grupul de particule, în momentul redistribuirii electronilor, se cheamă **complex activat**.

Scanned with OKEN Scanner

Diferența dintre energiile reactanților și produșilor de reacție, este căldura de reacție, ΔH, ca de ex.:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI,$$

$$\Delta H = -17 \text{ kJ}$$

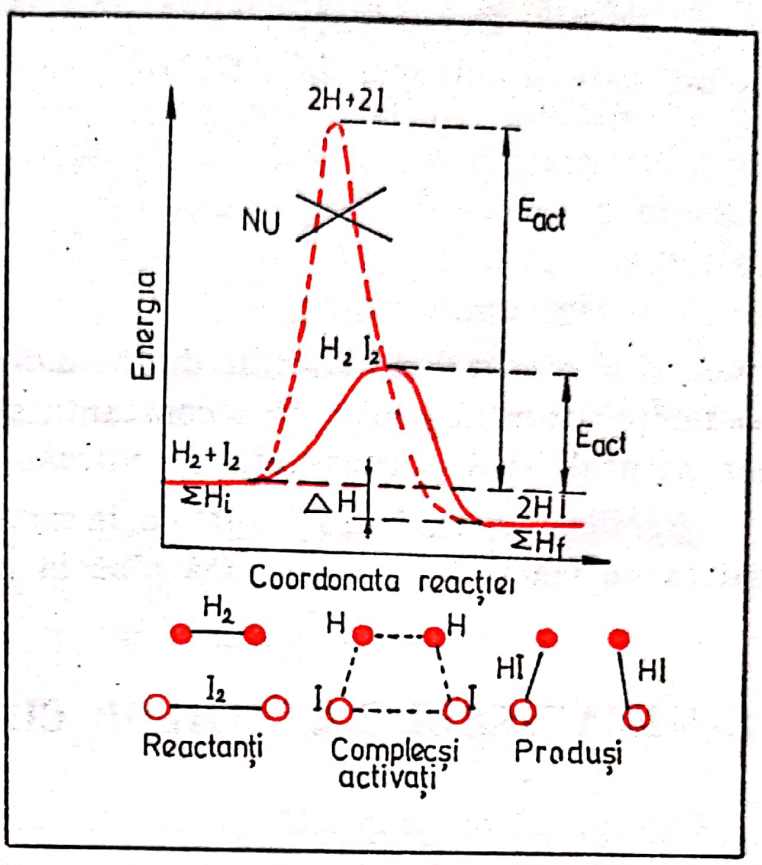


Fig. 73. — Diagrama energiei reacției $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ și schema procesului

Energia ruperii complete a moleculelor reactanților este triplă față de energia de activare. Rezultă că, în complexul activat legăturile inițiale nu se rup complet ci coexistă cu noile legături. Din acest motiv energia de activare este mai mică decît energia ruperii legăturilor inițiale și, deci, energia de activare este energia necesară pentru a converti reactanții în complecși activați.

6. ENTROPIA DE ACTIVARE

Orientarea geometrică favorabilă unui contact corespunzător este apreciată de către entropia de activare, care exprimă probabilitatea orientării în momentul ciocnirii:

$$\Delta S_{act.} = R \ln \frac{\text{numărul de orientări favorabile}}{\text{numărul de orientări posibile}}$$

7. EFECTUL TEMPERATURII

Probabilitatea ca moleculele care se ciocnesc, să aibă o energie suficientă interacțiunii chimice, este $e^{-E_{act.}/RT}$ și o orientare avanta-

Scanned with OKEN Scanner

joasă, $e^{\Delta S_{act.}/R}$. Dependența vitezei de reacție, de temperatură, energia de activare și entropia de activare, este dată de expresia

$$k = Ze^{-\frac{E_{act.}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_{act.}}{R}}$$

unde Z = numărul de ciocniri dintre molecule, într-o secundă, T = = temperatura absolută, R = constanta gazelor, e = baza logaritmilor naturali și k = constanta de viteză.

Teorema lui van't Hoff arată că, la creșterea temperaturii cu 10°K, viteza de reacție crește de două pînă la patru ori.

8. MECANISMUL REACȚIILOR CHIMICE

Corespunzător proprietăților reactanților și condițiilor de reacție, reacțiile elementare pot implica atomi, molecule, radicali sau ioni, distingîndu-se reacții simple, ionice și prin radicali.

● **Reacțiile simple** au loc direct între molecule și necesită energii de activare mari (zeci și sute de kcal/mol) deoarece, în molecule, valențele sînt saturate, ca în exemplele:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI \qquad 2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

● **Reacțiile ionice** au loc între particule încărcate (ioni) și necesită o energie de activare mică (cîteva kcal/mol). Ionii se formează la dizolvarea substanțelor sau sub acțiunea descărcărilor electrice, căldurii, radiațiilor energice etc., cînd se obțin **ioni moleculari**, ca în exemplele:

$$H_2O + h\nu \rightarrow H_2O^+ + e \quad \text{(ioni pozitivi)} \qquad H_2O + e \rightarrow H_2O^- \quad \text{(ioni negativi)}$$

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_4^+ + e$$

Ionii moleculari sînt foarte reactivi și dispar într-o milionime de secundă.

Scanned with OKEN Scanner

● **Reacţiile prin radicali** au loc cu formarea intermediară a radicalilor liberi şi atomilor, foarte reactivi.

● **Reacţiile înlănţuite** reprezintă un mod de desfăşurare a reacţiilor prin radicali. Caracteristica lor este că, o singură activare primară duce la transformarea unui număr mare de molecule iniţiale. Astfel, reacţia $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$, este lentă la temperatură normală şi lumină difuză şi explozivă la iluminare cu radiaţii ultraviolete. Reacţia decurge în trepte elementare şi începe prin absorbţia unei cuante de energie ($h\nu$) de către molecula Cl_2 care se disociază în doi radicali liberi (atomi) de clor:

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow .Cl + .Cl \qquad .H + Cl_2 \rightarrow HCl + .Cl$$

$$.Cl + H_2 \rightarrow 2HCl + .H \qquad - - - - - - - -$$

Pentru fiecare cuantă absorbită, se formează circa 100 000 de molecule de HCl.

Printr-un mecanism asemănător se formează apa din H_2 şi O_2, sub acţiunea căldurii, descărcărilor electrice etc.:

$$H_2 + O_2 + h\nu \rightarrow .OH + .OH \qquad .H + O_2 \rightarrow H_2O + .O.$$

$$.OH + H_2 \rightarrow H_2O + .H \qquad - - - - - - - -$$

Reacţiile în lanţ se întrerup la ciocnirea a doi radicali.

9. INIŢIEREA REACŢIILOR CHIMICE

● **Căldura** este cea mai utilizată metodă de iniţiere a reacţiilor chimice, mărind energia particulelor chiar pînă la provocarea reacţiilor în lanţ, explozive.

● **Lumina** (în special ultravioletă) este un iniţiator frecvent utilizat al reacţiilor chimice. Radiaţiile cu energie mare (X, α, γ, neutronice etc.) provoacă modificări fizico-chimice în substanţe. Prin

Scanned with OKEN Scanner

ionizare, oxigenul trece în ozon, diamantul în grafit, N_2 şi O_2 dau oxizi de azot etc. Iată cîteva stadii de la radioliza apei:

$H_2O + \nu \rightarrow H_2O^*$ (moleculă excitată)

$H_2O + \nu \rightarrow H_2O^+ + e$

$H_2O^+ + H_2O \xrightarrow{\text{rapid}} OH_3^+ + .OH$ (radical liber)

$H_2O + e^- \rightarrow H_2O^-$

$H_2O^- \rightarrow OH^- + .H$

$OH_3^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

$.H + .H \rightarrow H_2$

$.OH + .OH \rightarrow H_2O_2$

— — — — — — —

Procesele chimice care folosesc radiaţii alcătuiesc **chimia radiaţiilor.**

● **Forţele mecanice** pot provoca reacţii chimice care fac obiectul **mecanochimiei.** Spre exemplu, prin comprimarea grafitului se obţine diamant.

10. CATALIZA

Este una dintre cele mai obişnuite metode pentru **accelerarea reacţiilor chimice.** Se pare că toate reacţiile sînt catalizate.

Catalizatorii participă la reacţie, fără să se consume, modificînd tabloul general al reacţiei şi prin aceasta şi viteza ei. Fenomenul se numeşte **cataliză.** Catalizatorii accelerează reacţiile, fie prin modificarea energiei de activare, fie transformîndu-le în reacţii înlănţuite.

Presupunem reacţia, $A + B \rightarrow A ——— B$ (complex activat) $\rightarrow AB$, care necesită energie mare şi se desfăşoară lent. Dacă C este catalizator pentru reacţie, el va forma compusul intermediar AC, pentru aceasta fiind nevoie de o energie de activare mică, $A + C \rightarrow A ——— C \rightarrow AC$. Reacţia $AC + B \rightarrow AC ——— B$ (complex activat) $\rightarrow AB + C$, va necesita de asemenea energie mică. Însumînd ultimele două reacţii, se obţine, $A + B \rightarrow AB$ şi catalizatorul rămîne neschimbat.

Scanned with OKEN Scanner

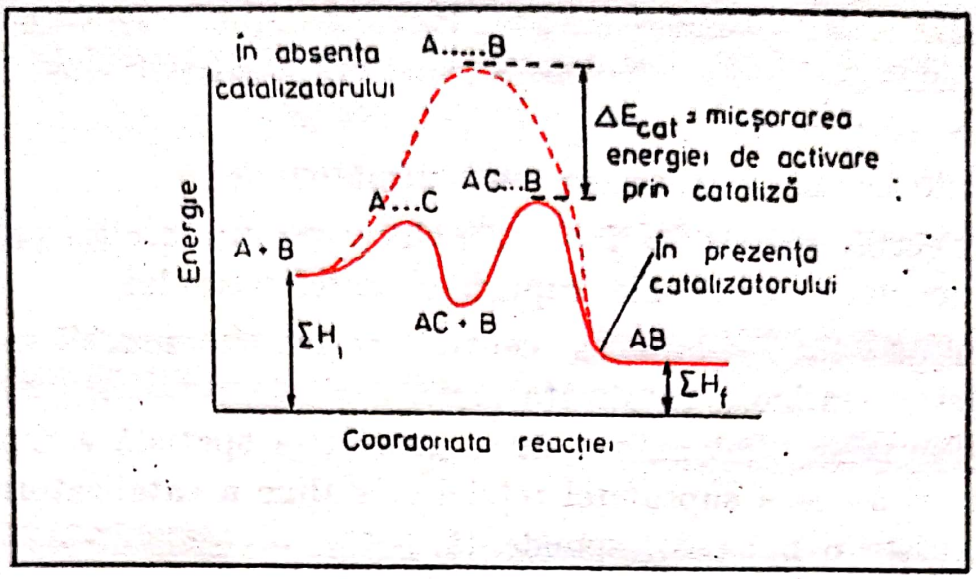


Fig. 74. — Diagrama energiei într-o reacție chimică, cu și fără catalizator

În unele reacții, catalizatorul acționează ca donor de radicali liberi și reacția decurge în lanț. Astfel, reacția

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

este accelerată de vaporii de apă, datorită radicalilor liberi:

$$.OH + CO \rightarrow CO_2 + .H \qquad CO + .O. \rightarrow CO_2$$

$$.H + O_2 \rightarrow .OH + .O.$$

În soluții, ionii OH_3^+ și OH^- acționează asupra vitezei de reacție.

După starea reactanților și catalizatorilor, cataliza poate fi

- omogenă; de ex., oxidarea CO la CO_2 în prezența vaporilor de apă; oxidările din procesele biologice în prezența enzimelor, și
- eterogenă; de ex., sinteza NH_3, pe catalizator de fer; oxidarea SO_2 la SO_3, pe catalizator de vanadiu, a NH_3 la oxizi de azot, pe platină etc.

Catalizatorii pot micșora energia de activare a reacțiilor, pot schimba ordinul unei reacții și manifestă specificitate pentru un anumit tip de substanțe. Spre exemplu, catalizatorul de aur sau platină micșorează energia de activare a reacției de descompunere $2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$, de la 44 la 14 kcal/mol și fac reacția monomoleculară, din bimoleculară.

Scanned with OKEN Scanner

Mărimea și structura suprafeței de contact a catalizatorilor solizi este importantă deoarece pe ea se adsorb particulele reactante, pentru a reacționa.

Teoriile catalizei eterogene sînt următoarele:

- Teoria centrelor active (Taylor): cataliza are loc pe anumite puncte (centre) active ale suprafeței catalizatorului.
- Teoria lui Roghinski: centrele active sînt muchii sau colțuri ale rețelei cristaline a catalizatorului.
- Teoria lui Balandin: între geometria spațială a moleculelor reactante și a cea a suprafeței rețelei cristaline a catalizatorului, trebuie să existe o bună corespondență.
- Teoria lui Langmuir: adsorbția moleculelor reactanților pe centrii activi se face prin forțe slabe, fizice, van der Waals sau prin chemosorbție (adsorbție activată). La adsorbție se degajă căldură. După reacția catalizată are loc desorbția produșilor.

Într-un catalizator se pot distinge toate sau numai unele din părțile componente: catalizatorul propriu-zis (pozitiv), suportul (prezent în cantități mari), promotorul (activatorul) (prezent în cantități mici) și inhibitorul (catalizatorul negativ). De exemplu, catalizatorul lui Mittasch, pentru sinteza amoniacului, este format din Fe_3O_4, care în timpul reacției se reduce la fer,

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O$$

și din $Al_2O_3 \cdot K_2O$ (2%) — aluminat de potasiu —, ca promotor.

Otrăvurile (H_2S, PH_3, AsH_3 etc.) blochează centrii activi.

În industria chimică, procese catalitice se întîlnesc pentru următoarele operații:

- hidratări și hidrolize; de ex., amidon $\xrightarrow{H_2SO_4 \text{ diluat}}$ glucoză;
- oxidări; de ex., $SO_2 \xrightarrow{V_2O_5,\ Fe_2O_3,\ Cr_2O_3} SO_3$;
- hidrogenări; de ex., aldehide $\xrightarrow{ZnO}$ alcooli;
- cracări; de ex., $2CH_4 + O_2 \xrightarrow{Fe} 2CO + 4H_2$;
- polimerizări; de ex., acetilenă $\xrightarrow{Cu^+}$ vinilacetilenă.

Scanned with OKEN Scanner

În organismele vii este esențială biocataliza prin biocatalizatori activați de oligo (micro) elemente ca F, Br, I, As, Si, B, Cu, Mg, Zn, Al, Pb, Ti, Sb, Mo, Mn, Fe, Co și Ni.

11. ECHILIBRUL CHIMIC

Reacțiile chimice pot fi

- totale (ireversibile), decurgînd într-un singur sens, ca de ex.,

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

- și de echilibru, decurgînd în ambele sensuri, direct și indirect și denumite de aceea și opuse sau reversibile, ca de ex.,

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

În anumite condiții, reacția reversibilă decurge pînă la un echilibru dinamic, moment din care, vitezele celor două reacții devin identice.

Vitezele reacțiilor directă și indirectă sînt:

$$v_1 = k_1 \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2} \quad \text{și} \quad v_2 = k_2 \cdot c^2_{HI}$$

La echilibru, $v_1 = v_2$ și se poate scrie,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c^2_{HI}}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}} = K$$

K este constanta de echilibru deoarece este raportul constantelor k_1 și k_2.

Expresia constantei K este cunoscută ca legea acțiunii maselor (Guldberg și Waage) și se enunță astfel:

> La echilibrul chimic, raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și cel al concentrației reactanților este constant.

Scanned with OKEN Scanner

Legea acțiunii maselor este foarte importantă deoarece dă indicații asupra randamentului:

$$\text{Randamentul } (\eta) = \frac{\text{cantitatea de produși obținuți practic}}{\text{cantitatea teoretică de produși ai reacției totale}}$$

12. FACTORI DETERMINANȚI AI ECHILIBRULUI ȘI SENSULUI REACȚIILOR CHIMICE

Deplasările echilibrului datorită modificărilor condițiilor externe sînt guvernate de principiul lui Le Chatelier:

> Un sistem în echilibru, supus unei acțiuni externe care-i afectează starea, își deplasează echilibrul în sensul în care efectul acțiunii este micșorat.

Factorii principali care determină echilibrul sînt concentrația, temperatura și presiunea.

- La creșterea concentrației unei substanțe, într-un sistem, echilibrul chimic se deplasează astfel încît această concentrație să se micșoreze. Reacția directă este totală dacă un produs de reacție este o substanță covalentă (de ex., apa), un precipitat sau o substanță gazoasă.
- Ridicarea sau micșorarea temperaturii favorizează reacția care consumă căldură (endotermă), respectiv pe cea exotermă.
- Creșterea presiunii deplasează echilibrul reacțiilor în care volumul produșilor finali este mai mic decît al celor inițiali, în sensul direct. Reacțiile fără modificare de volum sînt indiferente la variația presiunii.

Echilibrul chimic este determinat de cele două tendințe antagoniste ale sistemelor materiale, de a-și micșora energia (degajări și absorbții de căldură, lumină și energie electrică) și de a-și mări libertatea de mișcare.

Scanned with OKEN Scanner

13. CONSTANTE DERIVATE DIN ECHILIBRUL CHIMIC

Constanta de ionizare este constanta de echilibru a procesului reversibil de ionizare a substanţelor în soluţii. De exemplu, pentru reacţia de ionizare a acidului acetic în apă,

$$CH_3COOH \text{ ---} H_2O \rightleftharpoons OH_3^+ + CH_3COO^-$$

notînd concentraţiile în paranteze mari, constanta de ionizare este:

$$K = \frac{[OH_3^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 2 \cdot 10^{-5}$$

K este mai mare pentru substanţele mai puternic ionizante. Nu depinde de concentraţie ci numai de temperatură şi caracterizează bine gradul de ionizare al unui electrolit. Pentru electroliţi tari, cu interacţiuni între particule, se introduc factori de corecţie denumiţi **coeficienţi de activitate.**

Compuşii complecşi ionizează în sfera interioară şi exterioară, ca în exemplul

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} + 2Cl^-$$

iar ionii complecşi formaţi, mai departe, în constituenţi:

$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$$

Legea maselor se aplică la fiecare reacţie în parte.

Complecşii stabili sînt mai slab ionizaţi şi au o constantă de ionizare mai mică denumită **constantă de stabilitate.** Inversul ei constituie **constanta de instabilitate** şi este o măsură a complexării, avînd valori mari la concentraţii mari de echilibru ale complexului.

Apa este un electrolit slab, cu grad de ionizare foarte mic.

$$H_2O \text{ ---} H_2O \rightleftharpoons OH_3^+ + OH^- \quad \text{sau} \quad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}, \text{ la } 24\,^\circ C$$

Constanta de ionizare a apei, mai poate fi scrisă şi astfel:

$$K[H_2O] = [H^+][OH^-]$$

Scanned with OKEN Scanner

Apa fiind slab ionizată are o concentrație constantă, ceea ce face ca produsul $K \cdot H_2O = K_w$ denumit **produs ionic al apei**, să fie constant:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}, \text{ la } 24°C$$

K_w este constant pentru soluții apoase diluate și variază în același sens cu temperatura.

În apa pură, $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$ ion-gram/litru.

În soluții acide, concentrația ionilor H^+ (OH_3^+) este mai mare decît a ionilor OH^- ($>10^{-7}$ ion-gram/litru) iar în soluții alcaline, invers.

Indexul de hidrogen sau **pH-ul** caracterizează un mediu de reacție și este definit ca **logaritmul negativ (în baza 10) a concentrației ionilor de hidrogen**:

$$pH = -\log [H^+]$$

Rezultă:

Mediul	Alcalin	Neutru	Acid
pH-ul	$pH > 7$	$pH = 7$	$pH < 7$

Pentru determinarea mediului se utilizează **indicatori de pH**. Aceștia sînt substanțe care își schimbă culoarea în funcție de concentrația relativă a ionilor H^+ și OH^-.

14. ECHILIBRE ÎN SISTEME ETEROGENE

Deoarece presiunea de vapori a substanțelor solide este neglijabilă, legea maselor capătă forme simplificate. Astfel, constanta de echilibru a reacției

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

este $K_c = [CO_2]$ sau $K_p = p_{CO_2}$, unde p este presiunea CO_2.

Pentru echilibrul unui compus foarte puțin solubil, ca

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$K = [Ag^+][Cl^-]$ se numește **produs de solubilitate**. Acest produs indică condiția precipitării complete a unei substanțe.

Scanned with OKEN Scanner

CONCLUZII:

1) Cinetica chimică studiază viteza şi mecanismul reacţiilor chimice.

2) Reacţiile chimice sînt procese chimice de transformare, una în alta, a substanţelor. Ele se reprezintă prin ecuaţii chimice pe baza cărora se fac calcule chimice.

3) Viteza reacţiilor chimice se exprimă prin modificarea concentraţiei reactanţilor, în unitatea de timp. Ea depinde de proprietăţile reactanţilor, de concentraţia lor şi a catalizatorilor şi de condiţiile externe.

4) Legea vitezei demonstrează că viteza unei reacţii chimice este proporţională cu concentraţia reactanţilor. Factorul de proporţionalitate este constanta de viteză, care nu depinde de concentraţie. Viteza scade în timp. După timpul de înjumătăţire reacţiile se clasifică în : foarte lente, lente, rapide şi instantanee.

5) Realizarea unei reacţii chimice depinde de energia de activare şi de entropia de activare.

6) Corespunzător mecanismului de desfăşurare reacţiile pot fi simple, ionice şi prin radicali (o variantă fiind reacţiile înlănţuite).

7) Reacţiile chimice pot fi iniţiate de căldură, radiaţii şi forţe mecanice.

8) Cataliza este fenomenul de accelerare a reacţiilor chimice prin substanţe care participă la reacţie dar nu se consumă, denumite catalizatori. Catalizatorii micşorează energia de activare, modifică ordinul de reacţie şi manifestă specificitate. Cataliza este omogenă sau eterogenă. În ultimul caz este importantă mărimea şi structura suprafeţei de contact (caracteristicile centrilor activi). Fazele catalizei sînt adsorbţia (fizică sau chimică), reacţia şi desorbţia produşilor. Catalizatorii au ca părţi componente: catalizatorul pozitiv, suportul, promotorul şi inhibitorul. Cataliza şi biocataliza sînt procese des întîlnite în industrie şi respectiv în organismele vii.

9) Reacţiile chimice pot fi ireversibile şi de echilibru dinamic.

10) Expresia constantei de echilibru este legea acţiunii maselor, importantă pentru calcularea randamentului.

11) Deplasările echilibrului ascultă de principiul lui Le Chatelier şi depinde de factori ca temperatura, concentraţia şi presiunea.

Scanned with OKEN Scanner

12) Din echilibrul chimic derivă constante ca cea de ionizare a electroliților, de instabilitate a complecșilor și produsul ionic al apei.

13) pH-ul caracterizează mediile de reacție acide, neutre și bazice, fiind logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen și are valori de la 0 la 14.

14) Constantele de echilibru ale unor reacții în care participă substanțe solide au expresii simplificate deoarece aceste substanțe au presiuni de vapori sau grade de ionizare mici.

PROBLEME:

1) Constanta de echilibru $K = k_1/k_2$, pentru o reacție $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ are expresiile: $K_c = [C]^c \cdot [D]^d/[A]^a \cdot [B]^b$ dacă concentrația se exprimă în mol/l; $k_p = [p_C]^c \cdot [p_D]^d/[p_A]^a \cdot [p_B]^b$ dacă concentrațiile se exprimă în presiuni parțiale și $k_n = [\%C]^c \cdot [\%D]^d/[\%A]^a \cdot [\%B]^b$ dacă concentrația se exprimă în procente molare sau de volum. $k_c = k_p/(RT)^{(a+b)-(c+d)} = k_n/V^{(a+b)-(c+d)}$ iar cînd numărul total de moli ai substanțelor inițiale este egal cu al produșilor $(a+b-c-d=0)$, $k_c = k_p = k_n$. Să se calculeze aceste constante pentru echilibrul reacției 1 mol $I_2(g)$ + 1 mol $H_2(g)$ știind că la 600°K s-au format 1,612 mol HI(g) și al reacției $H_2S(g) \rightleftharpoons H_2(g) + 1/2S_2(g)$ știind că la 1400°K, $k_p = 6{,}38$.

2) Pentru reacția $HI(g) \rightleftharpoons 1/2\, H_2(g) + 1/2\, I_2(g)$, la echilibru la 600°K, $k_{p(1)} = 0{,}12$. Să se calculeze constanta de echilibru a reacției indirecte $(k_{p(2)})$, știind că $k_{p(2)} = \left[\frac{1}{k_{p(1)}}\right]^2$.

3) Între constantele de echilibru $k_{p(T_1)}$ și $k_{p(T)}$ de la temperaturile T_1 și T și efectul termic al unei reacții chimice, q, există relația $\lg(k_{p(T)}/k_{(p(T_1)}) = \frac{q}{4{,}573}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)$. Dacă pentru reacția $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$, la 800°K, $k_{p(T_1)} = 0{,}042$ să se calculeze $k_{p(T)}$ la 800°, știind că $q = -28150$ cal/mol.

4) La 2600°K, pentru reacția $1/2\, O_2(g) + 1/2\, N_2(g) \rightleftharpoons NO(g)$, $k_p = 262{,}4$. Dacă în amestecul inițial intră volume egale de O_2 și N_2, să se calculeze randamentul în oxid de azot (NO) raportat la O_2 și N_2, în moli și procente.

Răspunsuri:

Răspunsuri:

1) a) În ecuația $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ numărul de moli din cei doi membri este egal și deci, $k_n = k_p = k_c = [HI]^2/[I_2].[H_2]$. 1 mol HI se formează din cîte 1/2 mol H_2 și I_2; 1,612 moli HI se formează din cîte 0,806 moli H_2 și I_2. La echilibru: $I_2 = H_2 = 1 - 0{,}806 = 0{,}194$ mol și HI = 1,612 mol. $k_{n,\,p,\,c} = [1{,}612]^2/[0{,}194]^2 = 69{,}4$.

b) $k_p = k_c(RT)^{(a+b)-(c+d)}$. $(a + b) = 1$ și $(c + d) = 1{,}5$.

$k_c = k_p(RT)^{(c+d)-(a+b)} = 6{,}38(0{,}0821 \cdot 1400)^{0{,}5} = 68{,}26$.

Scanned with OKEN Scanner

2) $k_{p(2)} = 1/(0{,}12)^2 = 69{,}4$.

3) $\lg (k_p/0{,}042) = \dfrac{28150}{4{,}573}\left(\dfrac{1}{800} - \dfrac{1}{1200}\right) = 1{,}2408.$

$$K_p = \frac{[p_{CO}][p_{H_2}]}{[p_{H_2O}]} = 17{,}41.$$

4) Volumele de O_2 și N_2 fiind egale, conțin același număr de molecule. Numărul de moli (n) în reacție nu variază. La echilibru: $O_2 = N_2 = 1 - x$ mol și $NO = 2x$ mol. $k_n = k_p = k_c = [n_{NO}]^2/[n_{N_2}][n_{O_2}]$ deci $262{,}4 = 4x^2/(1 - x)^2$ care efectuînd operațiile devine $32{,}3x^2 - 65{,}6x + 32{,}8 = 0$. Dintre rădăcinile ecuației interesează doar $x = 0{,}890 (x < 1)$. Deci din 1 mol O_2 și 1 mol N_2 se formează $2x = 2 \cdot 0{,}890 = 1{,}78$ mol NO. Randamentul în procente este $\eta = 89\%$.

Scanned with OKEN Scanner

Termochimie

1. NOȚIUNI

Termochimia este ramura chimiei care studiază **efectele termice** ale reacțiilor chimice.

În reacțiile **exoterme** se degajă căldură, ca de ex.:

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g),\ \Delta H = -94{,}05\ \text{kcal/mol}$$

În reacțiile **endoterme** se consumă (absoarbe) căldură, ca de ex.:

$$HI(g) = 1/2\ H_2(g) + 1/2\ I_2(g),\ \Delta H = +6{,}20\ \text{kcal/mol}$$

Căldura de reacție, degajată sau absorbită (calorii), este de două feluri:

- la presiune constantă = entalpie = ΔH și
- la volum constant = ΔE; E = energia internă a unui mol de substanță.

$$\boxed{\Delta H = \Delta E + p\Delta V}$$

în care, ΔV este variația volumului atunci cînd reacția se desfășoară la presiune constantă, p.

Dacă substanțele participante la reacție sînt solide sau lichide, ΔV este nul și $\Delta H = \Delta E$. La gaze, $\Delta H = \Delta E$ numai dacă reacția decurge fără variația numărului de moli deoarece, dacă în relația de mai sus V este volumul unui mol, ΔV va fi $V\Delta n$ și

$$\Delta H = \Delta E + pV\Delta n$$

Căldurile de reacție se pot clasifica astfel:

- **Căldura de formare** este căldura reacției de sinteză, din elemente, a unui mol dintr-o combinație chimică, la 25°C și 1 atm.
- **Căldura de combustie (ardere)** este căldura degajată la arderea completă a unui mol de substanță. Se determină prin calorimetrie.

Scanned with OKEN Scanner

● **Căldura de neutralizare** este căldura de reacţie la neutralizarea unui mol de acid cu o bază.

● **Căldura de dizolvare** este căldura degajată sau absorbită la dizolvarea unui mol de substanţă, într-un solvent.

Căldurile de reacţie reprezintă suma algebrică a căldurilor de formare şi de transformare (de stare, polimorfă etc.). Căldurile de formare ale substanţelor se calculează din energiile legăturilor lor.

Scrierea ecuaţiilor termochimice se face precizînd starea de agregare a substanţelor (g — gaz, l — lichid şi s — solid).

● **Căldura molară** este cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii unui mol de substanţă cu 1°, la presiune constantă — C_p — şi la volum constant — C_V —. La gaze ideale $C_p - C_V \approx$ $\approx R \approx 2$ cal şi $C_p = \mathrm{d}H/\mathrm{d}T$ şi $C_V = \mathrm{d}E/\mathrm{d}T$. La lichide şi solide $C_p \approx C_V$.

Entalpia de reacţie este diferenţa dintre suma entalpiilor produşilor de reacţie (ΣH_f) şi suma entalpiilor reactanţilor (ΣH_i):

$$\Delta H = \Sigma H_f - \Sigma H_i$$

Căldura de reacţie la volum constant este dată de o expresie similară în care, în locul entalpiilor apar energiile interne.

Calculele termochimice se utilizează la determinarea energiei legăturilor chimice şi de reţea precum şi a căldurilor de transformare de fază, polimorfă, hidratare, dizolvare etc.

2. LEGEA LAVOISIER-LAPLACE

Căldura de formare a unei substanţe, din elemente, este egală numeric şi de semn contrar cu căldura de descompunere.

3. LEGEA LUI HESS

Denumită şi legea aditivităţii căldurilor de reacţie, subliniază faptul că efectul termic al reacţiilor chimice depinde numai de stările iniţială şi finală ale sistemului, indiferent de etapele reacţiei.

Scanned with OKEN Scanner

4. ENTROPIA

Într-un proces chimic are loc, simultan, un transfer de energie și modificarea dispunerii relative a particulelor.

Orice sistem tinde să treacă de la o stare mai ordonată (1) la una mai dezordonată (2). La un sistem izolat de exterior, starea de dezordine se măsoară cantitativ prin entropia S, iar trecerea de la starea (1) la starea (2), prin variația entropiei:

$$\Delta S = R \ln \frac{\text{dezordinea în starea (2)}}{\text{dezordinea în starea (1)}}$$

În tranziția ordine → dezordine, entropia sistemului crește iar în tranziția inversă, descrește și deci aceasta este mai puțin probabilă. Astfel, în tranzițiile lichid → vapori, entropia crește iar în condensări sau cristalizări, descrește.

Modificările entropiei, în reacțiile chimice, pot fi apreciate din modificările de volum, ca în exemplele de mai jos:

$C(s) + 1/2O_2(g) = 2CO(g)$,	$\Delta V > 0$ și $\Delta S > 0$;	probabilitate mare.
$3H_2(g) + N_2(g) = 2NH_3(g)$,	$\Delta V < 0$ și $\Delta S < 0$;	probabilitate mică
$Al(s) + Sb(s) = AlSb(s)$,	$\Delta V = 0$ și $\Delta S = 0$	

5. SENSUL DE DESFĂȘURARE A PROCESELOR

În reacțiile chimice operează două tendințe:

- una de a uni particulele în sisteme mai complicate, ceea ce duce la micșorarea entalpiei și
- alta de a separa particulele, ceea ce duce la creșterea entropiei.

Efectul total al acestor două tendințe opuse, la presiune și temperatură constantă, se reflectă în modificarea potențialului izobar (G):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Scanned with OKEN Scanner

Din această modificare se poate afla dacă o reacție este sau nu posibilă. Condiția principală pentru ca o reacție să fie posibilă și odată pornită să decurgă spontan, este ca potențialul izobar să se micșoreze în cursul reacției ($\Delta G < 0$). Creșterea potențialului izobar indică faptul că procesul este imposibil în condițiile date.

La temperaturi mici ($T \to 0$), $\Delta G \approx \Delta H$, valoarea și semnul lui ΔG sînt afectate numai de ΔH.

La temperatura ordinară, de obicei, valoarea $T\Delta S$ este mică față de ΔH. De aceea, reacțiile exoterme ($\Delta H < 0$) decurg spontan iar cele endoterme ($\Delta H > 0$) trebuiesc forțate. În aceste condiții, sensul reacțiilor este determinat de diferența dintre tăria legăturilor chimice în reactanți și produși.

La temperaturi mari, T are valori pozitive mari și termenul $T\Delta S$ influențează net valoarea și semnul lui ΔG. Se disting două cazuri:

- $\Delta S > 0$, deci $T\Delta S$ este mare și negativ. Rezultă $\Delta G < 0$, deci reacția este foarte probabilă și favorizată de creșterea temperaturii.
- $\Delta S < 0$, deci $T\Delta S$ este mare și pozitiv. Rezultă $\Delta G > 0$, deci reacția este improbabilă și defavorizată de creșterea temperaturii.

Se observă că, la temperaturi mari, entropia (tendința de separare) primează în fața entalpiei (tendința de a forma legături chimice). La temperaturi medii, cei doi factori colaborează.

ΔG și ΔS se pot determina experimental sau se pot calcula din tabele cu potențiale izobare de formare standard, ΔG^0_{298} și cu entropii standard, S^0_{298}.

CONCLUZII:

1) Termochimia studiază efectele termice ale reacțiilor chimice.
2) Reacțiile chimice sînt endoterme sau exoterme.
3) Căldurile de reacție se pot clasifica în călduri de formare, de ardere, de neutralizare, de dizolvare, molare etc.
4) Legea de bază a termochimiei este legea lui Hess, a aditivității căldurilor de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

5) Entropia şi variaţia ei dau indicaţii asupra probabilităţii unei reacţii chimice.

6) Sensul de desfăşurare a reacţiilor chimice este dat de variaţia potenţialului izobar care reuneşte efectele variaţiei entalpiei şi entropiei.

PROBLEME:

1) Temperatura de fierbere a apei este $t_f = 100\,°C$. Care este valoarea temperaturii în scările Kelvin (°K), Réaumur (°R) şi Fahrenheit (°F) ştiind că există relaţia: $1\,°C = 1\,°K = \frac{4}{5}\,°R = \frac{9}{5}\,°F$?

2) Cu ajutorul termometrelor cu lichid se pot măsura temperaturi cuprinse între $-180°$ şi $+650\,°C$. În baia de măsură se introduce numai rezervorul termometrului şi deoarece lichidul termometric şi sticla se dilată neuniform, temperatura reală trebuie corectată cu factorul C: $t_{real} = t_1 \pm C$ iar $C = n(t_1 - t_2)\alpha$, în care t_1 este temperatura indicată de termometru, t_2 este temperatura exterioară la mijlocul părţii exterioare a termometrului, α este coeficientul de dilataţie al lichidului termometric ($1{,}6 \cdot 10^{-4}$ pentru mercur) şi n este numărul de grade cu care iese în afară scara termometrului. Care este temperatura reală dacă $t_1 = 250°$, $t_2 = 50°$, $\alpha = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ şi $n = 200$ (Răspuns: 256,4 °C).

3) Pentru un termocuplu electric, între temperatură (t) şi forţa termoelectromotoare (E) există relaţiile: $E = a(t/100) + b(t/100)^2 + c(t/100)^3$ şi $t/100 = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3$. Ce temperatură indică un milivoltmetru care înregistrează $E = 10$ mV, de la un termocuplu Pt — PtRh pentru care $\alpha = 1{,}445$, $\beta = -0{,}0634$ şi $\gamma = +0{,}0021$? Care este valoarea E care corespunde temperaturii de 1000°, indicată de un termoelement Ni—NiCr($a = 4{,}65$, $b = 0{,}374$ şi $c = -0{,}049$). (Răspuns: $t = 1021\,°C$, $E = 34{,}8$ mV).

Scanned with OKEN Scanner

Reacţii cu şi fără modificarea stării de oxidare a elementelor

1. REACŢII FĂRĂ MODIFICAREA STĂRII DE OXIDARE A ELEMENTELOR

Aceste reacţii sînt asociate cu modificări mai mari sau mai mici ale caracterului legăturilor interatomice, interionice sau intermoleculare şi deci, ale sarcinii efective a atomilor. Au loc în soluţii gazoase sau lichide, între ioni, fiind deci reversibile şi corespunzînd unui echilibru, în condiţiile date. Echilibrul se deplasează în sensul direct, prin formarea

- moleculelor şi ionilor complecşi, slab ionizabili, ca de exemplu,

$$OH_3^+ + OH^- \rightleftarrows 2\,H_2O \text{ (slab ionizabilă) sau}$$

$Zn(OH)_2\downarrow + 2KOH \rightleftarrows K_2[Zn(OH)_4]$, $Zn(OH)_2$ fiind insolubil în apă dar solubil în exces de alcalii, dînd anionul complex stabil, neionizabil, $[(Zn(OH)_4]^{2-}$,

- unui precipitat greu solubil, ca în exemplul,

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow$$

- sau a unei substanţe volatile, ca în exemplul,

$$FeS + 2HCl \rightleftarrows FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

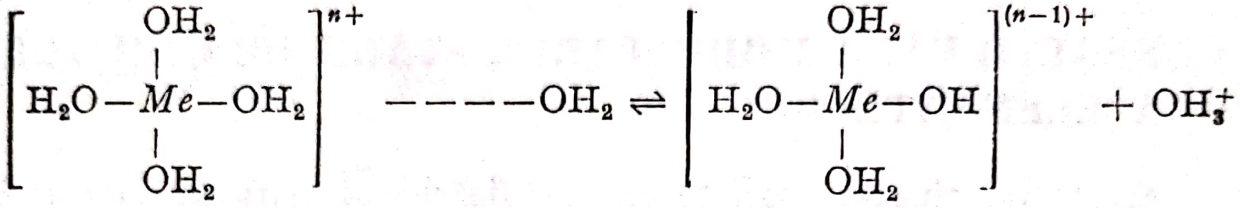
2. HIDROLIZA

Este un caz al solvolizei, fără modificarea stării de oxidare a elementelor. Se desfăşoară după mecanisme specifice naturii compusului.

Hidroliza compuşilor ionizabili este rezultatul interacţiunii de polarizare dintre ioni şi stratul lor de hidratare.

Scanned with OKEN Scanner

Cationii se leagă cu molecule de apă prin interacţiuni donor-acceptor. Cationii cu dimensiuni mici şi sarcină mare sînt acceptori mai energici şi polarizează mai puternic legăturile O—H ale apei. Aceasta produce uneori ruperea legăturii O—H în moleculele de H_2O coordinate şi transformarea legăturii de hidrogen $H---OH_2$ în legătură covalentă, cu formarea ionului OH_3^+ şi a unui hidroxo-aquo complex:



Se disting două cazuri:

● Moleculele de apă rămîn nedescompuse, ca în cazul cationilor metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase care sînt acceptori slabi:

$$Na^+ + HOH \rightarrow \text{nici o reacţie}$$

● Descompunerea moleculelor de apă este reversibilă, caracteristică cationilor dublu şi triplu încărcaţi (Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} etc.) şi se formează hidroxo şi aquocomplecşi şi un mediu acid:

$$[Al(OH_2)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH_2)_5OH]^{2+} + OH_3^+$$

Anionii, printr-un mecanism similar, pot detaşa protoni de la moleculele de apă. Anionii cu o singură sarcină (Cl^-, Br^-, NO_3^- etc.) şi unii cu două sarcini (SO_4^{2-}, SiF_6^{2-} etc.) nu descompun moleculele de apă; cei cu două şi trei sarcini (CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_3^{2-} şi CN^-) descompun reversibil apa iar mediul devine alcalin, ca de exemplu,

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

Efectul total al hidrolizei depinde de natura cationilor şi anionilor din soluţie:

● Hidroliza nu are loc şi pH-ul nu se modifică la compuşii care formează ioni slabi polarizanţi:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^- \quad Na^+ \text{ sau } Cl^- + HOH \rightarrow \text{nici o reacţie.}$$

Scanned with OKEN Scanner

● Hidroliza cationică are loc şi mediul devine acid, la compuşii care prin ionizare formează cationi de mediu şi anioni slab polarizanţi:

$$CuCl_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Cl^- \qquad Cu^{2+} + HOH \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+$$

$$Cl^- + HOH \rightarrow \text{nici o reacţie.}$$

● Hidroliza este anionică şi mediul devine acid, la compuşii care ionizează în cationi slab polarizanţi şi anioni de mediu:

$$Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2Na^+ + CO_3^{2-} \qquad CO_3^{2-} + HOH \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

$$Na^+ + HOH \rightarrow \text{nici o reacţie}$$

● Hidroliza este şi anionică şi cationică, cu formare de baze greu solubile şi acizi slabi, la compuşii care, prin ionizare, formează cationi şi anioni de mediu polarizanţi:

$$Al_2(CO_3)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3\,H_2CO_3$$

Caracterul mediului este determinat de tăria relativă a acidului şi bazei formate.

Gradul de hidroliză creşte cu diluţia, potrivit legii acţiunii maselor; de asemenea, creşte cu temperatura şi este definit astfel:

$$\alpha = \frac{\text{numărul de molecule hidrolizate}}{\text{numărul de molecule dizolvate}}$$

Hidroliza compuşilor covalenţi este diferită. În general, ei nu disociază în apă, în ioni, ci suferă direct o descompunere hidrolitică ireversibilă, ca în exemplul:

$$SiCl_4 + 4HOH \rightarrow H_4SiO_4 + 4HCl$$

Mecanismul este mai complicat, implicînd procese de complexare, polimerizare sau de oxido-reducere.

Importanţa hidrolizei este mare, în activitatea vitală a organismelor vii, în biochimie, chimia anorganică şi în industria chimică.

Scanned with OKEN Scanner

3. REACȚII CU MODIFICAREA STĂRII DE OXIDARE A ELEMENTELOR

Într-o reacție de oxido-reducere (redox) au loc schimburi de electroni între particule. Spre exemplu, într-o soluție de $CuSO_4$ și Zn, electronii sînt transferați de la atomii de Zn la ionii de Cu:

$$CuSO_4 + Zn \rightarrow Cu + ZnSO_4 \quad \text{sau} \quad Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$$

Oxidarea este procesul prin care o particulă pierde electroni iar **reducerea**, reciproca oxidării. Ambele procese decurg simultan. Substanțele care cîștigă electroni se numesc **agenți de oxidare (oxidanți)** iar cele care pierd electroni, **agenți de reducere (reducători)**.

MODUL DE SCRIERE A REACȚIILOR DE OXIDO-REDUCERE se bazează pe următorul principiu: numărul total de electroni pierduți de agentul reducător este egal cu numărul de electroni cîștigați de agentul oxidant.

Metoda balanței electronice utilizează pentru calculul numărului de electroni cedați sau primiți, stările de oxidare ale elementelor, înainte și după reacție. Iată cîteva exemple:

$$\overset{VII}{K}\overset{II}{Mn}O_4 + \overset{II}{Fe}SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{II}{Mn}SO_4 + \overset{III}{Fe}_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Mn și Fe își modifică stările de oxidare:

$\overset{VII}{Mn} + 5e^- = \overset{II}{Mn}$	1	Mn cîștigă 5 electroni de la 5 atomi de Fe
$\overset{II}{Fe} - 1e^- = \overset{III}{Fe}$	5	Fe pierde 1 electron de la fiecare atom

Coeficienții principali ai ecuației sînt: 1, cel de oxidare și 5, cel de reducere. Deoarece $Fe_2(SO_4)_3$ conține 2 atomi Fe(III), coeficienții principali se dublează.

1	2
5	10

$$\overset{VII}{2Mn} + 10\ \overset{II}{Fe} \rightarrow 2\ \overset{II}{Mn} + 10\ \overset{III}{Fe}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuaţia chimică se scrie astfel:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Se face apoi balanţa celorlalte elemente (K şi S), mai puţin H şi O şi se scriu coeficienţii găsiţi:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Numărul de molecule de apă a rezultat din balanţa atomilor de hidrogen. Balanţa oxigenului reprezintă verificarea calculelor.

● În următorul exemplu, mai mult decît două elemente îşi schimbă starea de oxidare. Procedeul de calcul al coeficienţilor este acelaşi:

$$\overset{III}{As_2}\ \overset{II-}{S_3} + 28HNO_3 + 4H_2O \rightarrow 6H_3\overset{V}{As}O_4 + 9H_2\overset{VI}{S}O_4 + 28\overset{II}{N}O$$

$$\left.\begin{array}{l} \overset{III}{2As} - 4e^- = 2\overset{V}{As} \\ \overset{II-}{3S} - 24e^- = 3\overset{VI}{S} \end{array}\right\} 28e \quad \Big| \quad 3$$

$$\overset{V}{N} + 3e^- = \overset{II}{N} \quad \Big| \quad 28$$

$$\overset{III}{6As} + \overset{II-}{9S} + \overset{V}{28N} \rightarrow 6\overset{V}{As} + \overset{VI}{9S} + 28\overset{II}{N}$$

● Dacă electronii se schimbă între atomii aceluiaşi element, se vor forma compuşi în care acesta va fi în stări mai oxidate sau mai reduse decît starea iniţială. Spre exemplu:

$$\overset{0}{Cl_2} + 2KOH \rightarrow \overset{I-}{K}Cl + \overset{I+}{K}ClO + H_2O$$

$$\begin{array}{l} \overset{0}{Cl} - 1e^- = \overset{I+}{Cl} \\ \overset{0}{Cl} + 1e^- = \overset{I-}{Cl} \end{array} \quad \Big| \quad \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$$

Clorul este oxidant şi reducător totodată. Reacţiile de acest tip se numesc de **autooxidare** sau **disproporţionare.**

Metoda ionică (electronică) de scriere a ecuaţiilor de oxido-reducere este folosită pentru reacţii ionice şi se bazează pe ecuaţii

Scanned with OKEN Scanner

derivate, de „semi-reacţie", în care ionul (molecula) oxidantului se reduce iar ionul (molecula) reducătorului se oxidează; în final, se face însumarea într-o ecuaţie generală. În ecuaţii, electroliţii tari se scriu sub formă de ioni iar neelectroliţii, electroliţii slabi, gazele şi precipitatele, ca molecule. Ionii care nu se modifică în reacţie, nu se includ în schemă.

Considerăm unul din exemplele anterioare:

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Schema ionică este

$$MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$$

Ecuaţia parţială de oxidare a ionului reducător Fe^{2+} la Fe^{3+} este: $Fe^{2+} - 1e = Fe^{3+}$ Fe^{2+} = forma redusă; Fe^{3+} = forma oxidată. În ecuaţia parţială de reducere a ionului oxidant MnO_4^- la forma redusă Mn^{2+}, pentru balanţa atomilor, este necesar să se adauge ionii de hidrogen care leagă atomii de oxigen, sub formă de apă. În plus, pentru balanţa sarcinilor, în membrul stîng al ecuaţiei trebuie adăugaţi 5 electroni. Ecuaţia parţială pentru ionul MnO_4^- este:

$$\underbrace{MnO_4^- + 8H^-}_{\text{forma oxidată}} + 5e^- = \underbrace{Mn^{2+} + 4H_2O}_{\text{forma redusă}}$$

Ecuaţia generală necesită ca ecuaţiile parţiale să fie multiplicate cu coeficienţi, astfel încît numărul de electroni pierduţi să fie egal cu numărul de electroni cîştigaţi:

$$\begin{array}{l|l} Fe^{2+} - 1e^- = Fe^{3+} & 5 \\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O & 1 \end{array}$$

Se scrie apoi, ecuaţia generală de balanţă a atomilor şi sarcinilor:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Forma moleculară a ecuaţiei (cu H_2SO_4 ca mediu) este:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\,MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

CONCLUZII:

1) Reacţiile care au loc fără modificarea stării de oxidare a elementelor au loc între ioni, în soluţii, fiind reversibile şi asociate cu modificări ale legăturilor intra- şi intermoleculare. Echilibrul lor este deplasat spre dreapta dacă produşii de reacţie sînt slab ionizabili, precipitate greu solubile sau substanţe volatile.
2) Hidroliza face parte din reacţiile de mai sus şi este rezultatul interacţiunii de polarizare dintre ioni şi stratul de hidratare. Hidroliza cationilor, după natura lor, provoacă sau nu descompunerea apei; la fel cea a anionilor. Efectul total al hidrolizei depinde de natura cationilor şi anionilor prezenţi. Hidroliza este caracterizată de gradul de hidroliză.
3) Reacţiile în care se modifică starea de oxidare sînt reacţii de oxido-reducere (redox) în care se schimbă electroni. Oxidarea este o cedare de electroni iar reducerea o acceptare.
4) Scrierea ecuaţiilor redox şi calcularea coeficienţilor reacţiei se face folosind metode ca cea a balanţei electronice sau ionică.

PROBLEME:

1) Să se stabilească coeficienţii şi să se indice care dintre reacţii sînt de tip simplu sau redox:

$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$$

(R.: $1 + 2 = 1 + 1 + 2$, redox)

$$K_2CrO_4 + HCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + KCl + H_2O$$

(R.: $2 + 2 = 1 + 2 + 1$, simplu)

$$KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$$

(R.: $2 = 2 + 3$, redox-disproporţionare)

$$Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

(R.: $1 + 2 = 1 + 1$, redox)

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

(R.: $1 + 1 = 1$, simplu).

Scanned with OKEN Scanner

Acizi, baze și săruri

1. GENERALITĂȚI

Primele definiții ale acizilor și bazelor au provenit din sintetizarea datelor experimentale acumulate de-a lungul secolelor:

Acizii sînt substanțe cu gust acru, care înroșesc turnesolul, descompun piatra de var cu degajare de CO_2, își eliberează hidrogenul înlocuindu-l cu metale și dau săruri cu bazele.

Bazele sînt substanțe cu gust leșietic, care par grase la pipăit, înălbăstresc turnesolul, conțin în moleculă hidrogen și oxigen și dau săruri cu acizii.

Aceste definiții pur descriptive au fost completate cu **teorii** care țin seamă, satisfăcător, de proprietățile acizilor și bazelor.

- **Teoria lui Arrhenius și Ostwald** arată că **acidul** este o substanță care, în soluție apoasă, pune în libertate ioni H^+ iar **baza** este o substanță care eliberează ioni OH^-.
- **Teoria protolitică a lui Brönsted-Lowry** definește **acidul** ca un ion sau o moleculă care poate ceda protoni (H_3O^+, NH_4^+, HCl, H_2O etc.) și **baza** ca un ion sau o moleculă care poate accepta protoni (OH^-, Cl^-, NH_3, H_2O etc.).
- **Teoria electronică a lui Lewis** consideră **acidul** ca un ion sau o moleculă care poate accepta o pereche de electroni (H^+, BF_3 etc.) și **baza** ca un ion sau o moleculă care poate furniza una sau mai multe perechi de electroni neparticipanți (OH^-, Cl^-, NH_3, H_2O etc.).

Reacția de neutralizare are loc între acizi și baze, este conformă cu legea combinării chimice iar produșii săi se numesc **săruri.**

Acizii oxigenați sînt acizi care conțin oxigen în moleculă și provin din reacția anhidridelor acide (oxizii unor elemente) cu apa, ca de exemplu:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Hidracizii nu conţin oxigen în moleculă (HCl, H_2S etc.).

Bazele provin din combinarea oxizilor unor elemente electropozitive cu apa:

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2\ NaOH$$

Ele conţin, în moleculă, cel puţin o pereche de electroni neparticipanţi.

2. TEORIA CLASICĂ A DISOCIAŢIEI ELECTROLITICE A ACIZILOR ŞI BAZELOR

Teoria lui Ostwald şi Arrhenius explică satisfăcător proprietăţile acizilor şi bazelor în soluţii apoase dar nu precizează dacă protonii şi ionii hidroxil provin din acizi, respectiv baze sau din apă.

Acizii sînt substanţe care, în soluţie apoasă, eliberează ioni pozitivi de hidrogen, H^+ şi ioni negativi (radicali acizi).

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

Ionii de hidrogen conferă soluţiilor apoase ale acizilor, proprietăţile acide. În apă ionii se hidratează. Ionizarea este un proces reversibil, căruia i se poate aplica legea acţiunii maselor:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]}$$

Constanta de echilibru K_a se numeşte constantă de disociere (aciditate). Ea este o măsură a tăriei unui acid, fiind mare la acizii tari (puternic disociaţi).

Bazele sînt substanţe care, în soluţie apoasă, eliberează ioni negativi de hidroxil, OH^-.

Ionii OH^- conferă soluţiilor apoase ale bazelor, proprietăţile bazice.

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

Scanned with OKEN Scanner

K_b este constanta de bazicitate. Bazele tari au $K_b > 1$; cele slabe, ca de ex. NH_3 au $K_b \approx 10^{-5}$ mol/l. Hidroxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase sînt baze tari, sînt aproape complet disociaţi în soluţii apoase şi au K_b mare. Hidroxizii metalelor se află în stare ionică şi în reţelele cristaline. Bazele slabe nu disociază complet în soluţii apoase.

3. TEORIA PROTOLITICĂ (Brönsted, Lowry)

Teoria protolitică precizează că toţi acizii conţin hidrogen în moleculă şi extinde noţiunea de bază şi la substanţe care nu au grupări OH în moleculă. Cu ajutorul ei se pot explica reacţiile acido-bazice în fază gazoasă, în solvenţi neapoşi şi în topituri.

Acidul Brönsted este un donor de protoni iar baza un acceptor de protoni.

Un **acid** eliberează un **proton** H^+ şi devine o **bază conjugată**:

$$\underset{\text{acid}}{AH} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{bază}\\\text{conjugată}}}{A^-} + \underset{\text{proton}}{H^+}$$

În **reacţiile protolitice** protonul este cedat direct bazei, fără să existe liber. La echilibru, din reacţia acid + bază, prin transferul protonului, rezultă tot un acid şi o bază:

$$\underset{\text{acid 1}}{AH} + \underset{\text{bază 2}}{B^-} \rightleftharpoons \underset{\text{bază 1}}{A^-} + \underset{\text{acid 2}}{BH}$$

În aceste reacţii, apa funcţionează ca o bază:

$$\underset{\text{acid 1}}{H_2SO_4} + \underset{\text{bază 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{acid 2}}{[H_3O]^+} + \underset{\text{bază 1}}{HSO_4^-}$$

Ionului H^+ din teoria clasică, în teoria protolitică, îi corespunde ionul hidroniu H_3O^+. În apă, protonul H^+ se hidratează dînd ionul H_3O^+, hidroniu sau hidroxoniu iar în etanol (solvent neapos), se formează ionul etanoloniu $C_2H_5OH_2^+$. La hidratare se degajă o căldură de hidratare de 282 kcal/mol. Reţeaua percloratului de hidroniu $[H_3O]^+[ClO_4]^-$ este ionică şi izomorfă cu a percloratului de amoniu

Scanned with OKEN Scanner

$[NH_4]^+[ClO_4]^-$. Protonii pot exista liberi doar în descărcări electrice în gaze rarefiate.

Baze pot fi şi substanţe care nu conţin OH în moleculă. Astfel, în fază gazoasă se realizează transferul unui proton de la HCl la NH_3:

$$\underset{\text{acid 1}}{HCl} + \underset{\text{bază 2}}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{acid 2}}{NH_4^+} + \underset{\text{bază 1}}{Cl^-}$$

Conform teoriei protolitice, ionii sării (NH_4Cl) sînt: acid (NH_4^+) şi bază (Cl^-).

Pentru soluţii apoase se pot da definiţiile:

Acidul este o substanţă care cedează un proton unei molecule de apă pentru a se obţine un ion hidroniu care imprimă soluţiei un caracter acid.

$$\underset{\text{acid 1}}{HCl} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{acid 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{bază 1}}{Cl^-}$$

Baza este o substanţă care acceptă un proton de la o moleculă de apă, obţinîndu-se un ion hidroxil care imprimă soluţiei caracterul bazic.

$$\underset{\text{bază 1}}{NH_3} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{acid 1}}{NH_4^+} + \underset{\text{bază 2}}{OH^-}$$

Din ultimele două reacţii se vede că apa este un amfolit adică are un caracter amfoter, dualist, de acid şi de bază.

Teoria protolitică stabileşte ordinea tăriei bazelor. Din reacţiile

$$H_3O^+ + NH_3 \rightleftharpoons H_2O + NH_4^+ \quad \text{şi} \quad NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

se observă că protonul preferă amoniacul în locul apei, respectiv ionul hidroxil în locul amoniacului, rezultînd următoarea ordine: $OH^- > NH_3 > H_2O$.

Teoria protolitică clasifică acizii în trei grupe:

- neutri, HCl, H_2SO_4, CH_3COOH etc., avînd ca baze conjugate anionii Cl^-, HSO_4^-, $CH_3—COO^-$ etc., deoarece $HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$;
- cationici, H_3O^+, NH_4^+ etc., care au ca baze conjugate moleculele H_2O şi NH_3 etc., deoarece $H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$ şi

Scanned with OKEN Scanner

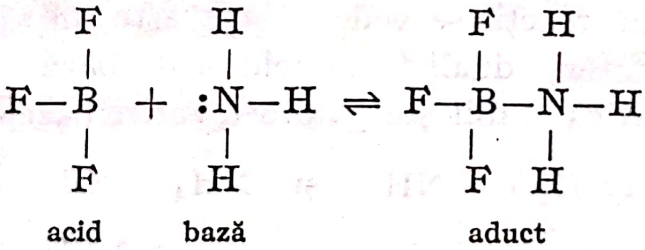
● anionici, HSO_4^-, HPO_4^{2-} etc., cărora le corespund bazele conjugate SO_4^{2-}, PO_4^{3-} etc., deoarece $HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$.

Bazele se clasifică tot în trei grupe: neutre (H_2O, NH_3), anionice (OH^-) şi anioni (Cl^-, HSO_4^-).

Tăria acizilor şi bazelor depinde de asemenea de compoziţia lor chimică şi a solventului. Un acid tare cedează mai uşor protoni solventului; o bază tare acceptă mai uşor protoni de la solvent. În diverşi solvenţi tăria sau chiar caracterul unei substanţe sînt diferite. Solvenţii sînt de trei feluri: aprotici (benzen, ciclohexan etc.) — nu cedează şi nu primesc protoni; protogeni (HF, H_2SO_4 etc.) — cedează uşor protoni — şi protofili (NH_3, piridină etc.) — acceptă uşor protoni.

4. TEORIA ELECTRONICĂ (Lewis)

Teoria extinde noţiunea de acid şi la substanţe care nu au hidrogen în moleculă şi totuşi reacţionează cu bazele. Un exemplu este reacţia de neutralizare dintre trifluorura de bor şi amoniac, din care rezultă un aduct:



Se poate spune că legătura coordinativă se formează printr-o reacţie de neutralizare dintre un acid Lewis şi o bază.

Bazele sînt substanţe care cedează perechi de electroni. Prin urmare, bazele în teoriile lui Brönsted şi Lewis au aceeaşi definiţie deoarece protonul este acceptat numai de molecule care posedă o pereche de electroni neparticipanţi.

Acizii sînt substanţe care acceptă perechi de electroni.

Scanned with OKEN Scanner

5. GRADUL DE DISOCIERE

Este fracțiunea de molecule disociate (n) din totalul moleculelor dizolvate (N), dintr-o soluție a unui electrolit, la echilibru:

$$\alpha = n/N$$

Gradul de disociere α se modifică cu concentrația dar constanta de disociere rămîne neschimbată. Pentru acizii și bazele slabe, crește cu diluția. Valorile lui α variază de la 0% la 100% și se determină prin măsurători de conductibilitate a soluției. Între α, C (concentrația soluției) și constanta de disociere K (K_a pentru acizi, K_b pentru baze și K_w pentru apă) există o relație derivată din legea diluției a lui Ostwald:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

6. REACȚIA DE NEUTRALIZARE

Este o reacție, exotermă, între un acid, HA și o bază, BOH, din care rezultă o sare, AB și apă. Acidul și baza se iau în cantități echivalente. Reacția generală este,

$$H + A^- + B^+ + OH^- \rightarrow B^+ + A^- + H_2O$$

Iată și un exemplu concret:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightleftharpoons Na^+ + Cl^- + H_2O$$

Soluția rezultată este neutră deoarece apa este, practic, nedisociată.

Partea comună tuturor reacțiilor de neutralizare este:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia de neutralizare este reacţia de formare a apei din ioni. Generalitatea acestei reacţii parţiale este confirmată şi de faptul că, indiferent de natura acizilor tari şi bazelor tari, căldura de neutralizare în soluţie apoasă este aceeaşi, $\Delta H = -13{,}7$ kcal/mol, la 18°C şi 1 atm. Valorile ΔH sînt mai mici în medii anhidre sau la neutralizarea acizilor slabi cu baze slabe. Ultimii, greu solubili, disociază şi se consumă treptat. Soluţia rezultată este acidă sau bazică, după ionii sării formate.

În analiza chimică volumetrică, reacţia de neutralizare este urmărită cu indicatori. Aceştia îşi schimbă culoarea prin trecerea din mediu acid în bazic sau viceversa. Operaţia de neutralizare analitică se numeşte titrare. Acidul sau baza se picură dintr-o biuretă gradată în ml şi fracţiuni de ml, într-un flacon Erlenmeyer sau pahar Berzelius, cu un volum exact măsurat de bază sau acid şi indicator (de ex., fenolftaleină). Între volumele V_A (picurat din biuretă pînă în momentul neutralizării, indicat de virajul culorii indicatorului), V_B (din flacon) şi concentraţiile c_A şi c_B respective ale acidului şi bazei, există relaţia:

$$c_A = c_B \frac{V_B}{V_A}$$

7. CLASIFICĂRI ALE ACIZILOR, BAZELOR ŞI SĂRURILOR

● **Acizii** se împart în **hidracizi,** cu molecula formată din hidrogen şi un element electronegativ şi **oxiacizi,** cu molecula alcătuită din hidrogen, oxigen şi un element electronegativ. Denumirile ultimilor reies din exemplul următor:

Starea de oxidare a halogenului	1+	2+	5+	7+
Formula moleculară a oxiacidului	$HClO$	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
Denumirea oxiacidului	hipocloros	cloros	cloric	percloric

● După numărul atomilor de hidrogen ionizabili se disting acizii **monobazici (monoprotici),** care ionizează un proton (HCl, HNO_3),

dibazici (diprotici), care ionizează unul sau doi protoni, în două trepte (H_2S, $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$), **tribazici (triprotici)**, care ionizează unul, doi sau trei protoni, în trei trepte (H_3AsO_4, $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \rightleftharpoons 2H^+ + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons 3H^+ + PO_4^{3-}$) și **polibazici** (acizi organici). Gradul de ionizare α este maxim la prima treaptă. Sărurile formate în treptele de ionizare intermediare se numesc **săruri acide.** Unii acizi au doar o parte din atomii de hidrogen, ionizabili, datorită structurii moleculelor, ca de exemplu, acidul hipofosforos, $HO-P(\rightarrow O)(H)-H$.

● Corespunzător gradului de ionizare α, se deosebesc trei categorii de acizi: **tari,** care cedează ușor protonul, cu $\alpha \approx 100\%$ (HCl, HNO_3, H_2SO_4 etc.), **slabi,** cu $\alpha < 0{,}01\%$ (H_2S, H_2CO_3 etc.) și **intermediari,** cu $0{,}1\% < \alpha < 90\%$ (HF, H_2SO_3, H_3PO_4 etc.).

● **Hidroxizii** se clasifică, după criterii similare cu ale acizilor în **baze monoacide** ($NaOH$, KOH etc.), **diacide** și **poliacide,** care pot ioniza în trepte ($Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ etc.), în **baze tari,** cu $\alpha > 90\%$ (KOH, $NaOH$ etc.) și **slabe,** cu $\alpha < 90\%$ (soluția apoasă de NH_3, $Al(OH)_3$ etc.).

Bazele slabe ($\alpha < 0{,}01\%$), ca $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ etc., au caracter **amfoter,** se numesc **amfoliți** și disociază în **amfiioni.** În mediu acid se comportă ca bazele și viceversa, ca în exemplele:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightleftharpoons ZnCl_2 + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2KOH \rightleftharpoons K_2[Zn(OH)_4]$$

$$As(OH)_3 \overset{\text{mediu bazic}}{\rightleftharpoons} 3H^+ + AsO_3^{3-}$$

$$As(OH)_3 \overset{\text{mediu acid}}{\rightleftharpoons} As^{3+} + 3OH^-$$

Apa este un amfolit deoarece disociază în ioni H^+ și OH^-.

● **Sărurile** sînt **neutre,** cu toți protonii acidului înlocuiți cu ioni metalici (Na_2SO_4, Na_2S, $NaCl$, etc.), **acide,** cu protonii parțial înlocuiți (**diacide** sau **primare,** ca de ex., NaH_2PO_4 și **monoacide** sau **secundare,** ca de ex., Na_2HPO_4) și **bazice,** cu ioni hidroxil în moleculă ($NO_3Bi(OH)_2$, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Sărurile duble conţin doi cationi metalici diferiţi ($KNaCl_2$, clorura dublă de potasiu şi sodiu sau silvinita). **Alaunii** sînt săruri duble importante, cu formula generală $Me^{I}Me^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, în care Me^{I} = Na, K, NH_4^+ etc. iar Me^{III} = Al, Fe, Cr etc.

8. pH-ul

pH-ul este exponentul concentraţiei ionilor de hidrogen sau logaritmul negativ (în baza 10) a concentraţiei ionilor de hidrogen. El derivă din produsul ionic sau constanta autoprotolitică a apei:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Valoarea acestei constante a fost determinată conductometric de către Kohlrausch precum şi potenţiometric. Constanta de ionizare a apei (K_a) este şi mai mică:

$$K_a = \frac{10^{-14}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

(1000/18 = 55,5 moli apă într-un litru).

pH-ul se determină colorimetric, cu indicatori sau cu pH-metre.

Indicatorii de pH sînt de patru feluri:

● **Indicatorii de culoare** sînt coloranţi organici care îşi modifică culoarea în medii diferite (acide, bazice sau neutre). Teoria ionică (Ostwald) explică modificarea culorii acestor substanţe slab acide sau bazice, prin culoarea diferită a moleculelor sau ionilor lor în medii diferite. Teoria cromoforică (Hantzsch) atribuie modificarea culorii schimbării structurii moleculelor indicatorului; de exemplu, fenolftaleina trece de la forma lactonică incoloră, în mediu acid, la forma

H^+	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
OH^-	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}
pH	0	1	2	3	4	5	6
pOH	14	13	12	11	10	9	8
Mediu	acid						

Scanned with OKEN Scanner

chinonică, roşie, în mediu bazic. Teoria cromoforo-ionică (Stieglitz) îmbină cele două teorii.

Virajul indicatorului are loc într-un domeniu de pH, în care este inclus punctul de echivalenţă al titrării. Metiloranjul este utilizat în soluţie apoasă 0,1%, este colorat în roşu în mediu acid şi virează la pH > 4,4 colorîndu-se în galben. Fenolftaleina se utilizează în soluţie etanolică 1%. Indicatorii virează într-un interval de viraj care poate fi îngustat folosind indicatori micşti. Indicatorul universal este o bandă de hîrtie impregnată cu diferiţi indicatori pentru toată gama de pH-uri.

● Indicatorii de fluorescenţă sînt substanţe a căror fluorescenţă se modifică în funcţie de pH.

● Indicatorii de adsorbţie îşi modifică culoarea cînd se adsorb pe un precipitat.

● Indicatorii turbidimetrici îşi modifică brusc solubilitatea la diverse pH-uri şi floculează în medii neutre. Sînt utilizaţi la titrarea acizilor slabi.

Denumirea indicatorului	Tipul indicatorului	Intervalul de viraj, pH	Cum se manifestă	
			mediu acid	mediu bazic
Turnesol	de culoare	6— 8,0	roşu	albastru
Metiloranj	de culoare	3,1— 4,4	roşu	galben
Fenolftaleină	de culoare	8,2—10,0	incolor	roşu
Fluoresceină	de fluorescenţă	3,5— 4,3	albastru	verde
Fluoresceină	de adsorbţie	3,5— 4,3	albastru	verde
Izonitrozo-acetil-amino-azobenzen	turbidimetric	pH de coagulare = 9	—	—

(continuarea tabelului de la pag. 244)

10^{-8}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
7	8	9	10	11	12	13	14
7	6	5	4	3	2	1	0
neutru	bazic						

9. HIDROLIZA SĂRURILOR

Hidroliza unei sări este o reacţie inversă neutralizării .

În apă toate sărurile sînt disociate în ioni. Soluţiile rezultate au caracter acid sau bazic, după cum, din combinarea ionilor sării cu ai apei se formează ioni H_3O^+ sau OH^-. Există mai multe tipuri de hidroliză.

- Hidroliza sării unui acid slab cu o bază tare :

$$CH_3-COO^- + Na^+ + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{slab ionizat}}{CH_3COOH} + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{\text{total ionizat}}$$

Reacţia parţială este :

$$\underset{(A^-,\ \text{anion})}{CH_3-COO^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{(HA,\ \text{acid nedisociat})}{CH_3COOH} + \underbrace{OH^-}_{\text{bază}}$$

Soluţia are un caracter bazic datorită ionilor OH^-.

Hidroliza este mai avansată dacă acidul este mai slab deoarece constanta de hidroliză este invers proporţională cu constanta de aciditate :

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{\dfrac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}$$

Între constanta de hidroliză şi gradul de hidroliză există relaţia,

$$K_h = \alpha_h^2 c/(1 - \alpha_h)$$

- Hidroliza sării unui acid tare cu o bază slabă :

$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + Cl^- + \underbrace{H_3O^+}$$

Reacţia parţială este :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{bază slabă nedisociată}}{NH_3} + \underbrace{H_3O^+}_{\text{acid}}$$

Soluţia este acidă datorită ionilor H_3O^+.

Scanned with OKEN Scanner

● Hidroliza sării unui acid slab cu o bază slabă:

$$CH_3-COO^- + NH_4^+ + 2H_2O \rightleftharpoons CH_3-COOH + NH_3 + OH^- + H_3O^+$$

Deoarece $OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O$ iar apa slab ionizată, reacția parțială este:

$$CH_3 - COO^- + NH_4^+ \rightleftharpoons CH_3 - COOH + NH_3$$

Gradul de hidroliză fiind foarte mic, soluția are un caracter acid. Înlocuirea acizilor slabi de către cei tari, din săruri, se explică prin

● reacția de hidroliză, ca de exemplu,

$$CH_3-COONa + HCl \rightarrow CH_3-COOH + NaCl,$$

deoarece

$$CH_3-COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COOH + OH^-$$

● sau prin formarea unor compuși volatili și a apei neionizabile:

$$Na_2CO_3 + 2\ HCl \rightarrow 2\,NaCl + H_2CO_3 \nearrow CO_2,\ \searrow H_2O$$

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_3 \nearrow SO_2,\ \searrow H_2O$$

Acizii tari pot fi scoși din săruri de către acizii slabi, în anumite condiții:

$$CuSO_4 + H_2S \rightarrow \underset{\text{insolubilă}}{CuS\downarrow} + H_2SO_4$$

$$4H_3BO_3 + 2NaNO_3 \xrightarrow{\text{topire}} Na_2B_4O_7 + \underset{\text{volatil la calcinare}}{2HNO_3\uparrow} + 5H_2O$$

HCl și HNO_3 sînt scoși din sărurile lor de către H_2SO_4 deoarece sînt mai volatili:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{volatil}}{NaHSO_4 + HCl\uparrow}$$

nevolatil

Scanned with OKEN Scanner

H_2SO_4 poate fi scos din unele săruri de către HCl:

$$Ag_2SO_4 + 2\ HCl \rightarrow 2AgCl + H_2SO_4$$

solubil — insolubil

Bazele tari scot din combinații baze slabe sau greu solubile:

$$2NH_3 + 2H_2O + MgSO_4 \rightarrow Mg(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

greu solubilă

$$NaOH + NH_4Cl \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$$

bază slabă

Tăria acizilor poate fi evaluată și din gradul de violență al reacției cu metalele sau cu alte substanțe.

10. SOLUȚII TAMPON

Adaosul unor cantități mici de bază, practic nu modifică concentrația unui acid tare, concentrat, dar influențează puternic concentrația unui acid tare, diluat. Dacă se adaugă acizi slabi, concentrația ionilor de hidrogen se păstrează la valori mici și este insensibilă la adaosul de baze. Acizii slabi sînt puțin disociați și ionii lor H^+ vor fi consumați de bază; disocierea va progresa însă, astfel încît concentrația ionilor H^+ se va menține constantă, în conformitate cu schema următoare:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \qquad \underset{\text{acid slab}}{AH} \rightleftharpoons A^- + H^+$$

Dacă soluției i se adaugă sarea acidului slab cu o bază tare, soluția devine insensibilă și la adaos de acizi, deoarece

$$\underset{\text{anionul acidului slab}}{A^-} + \underset{\text{protonul acidului tare}}{H^+} \rightarrow \underset{\text{acidul slab, puțin disociat}}{AH}$$

și concentrația ionilor H^+ rămîne neschimbată.

Spre exemplu, dacă într-o soluție în care se află CH_3COOH și CH_3COONa se adaugă cîțiva mililitri de HCl 1n sau de NaOH 1n,

Scanned with OKEN Scanner

pH-ul soluției nu variază, datorită reacțiilor:

$$\underset{\text{anion}}{CH_3-COO^-} + \underset{\text{din disocierea HCl}}{H^+} \rightarrow \underset{\text{slab disociat}}{CH_3-COOH}$$

$$\underset{\text{moleculă}}{CH_3-COOH} + \underset{\text{din disocierea NaOH}}{OH^-} \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Soluția tampon este un sistem format din sarea unui acid slab cu o bază tare și acidul conjugat care are proprietatea de a păstra neschimbată concentrația ionilor H^+ și OH^-, la adaosul de acizi sau baze (sau „din sarea unei baze slabe cu un acid tare și baza conjugată" sau „din sărurile acizilor slabi și bazelor slabe sau ale substanțelor amfotere").

pH-ul unui sistem tampon este dat de suma dintre cologaritmul constantei de aciditate, pK_a și logaritmul raportului dintre concentrația sării și a acidului:

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_{sare}}{c_{acid}}$$

Sistemele cu raportul $c_{sare}/c_{acid} = 1$ au cea mai mare capacitate de tamponare.

Pentru a obține un sistem tampon de un anumit pH, valoarea pK_a trebuie să fie apropiată de a pH-ului de tamponare. Spre exemplu, un sistem format din 1 mol NaH_2PO_4 ($pK_a = 7{,}24$) și 0,57 mol Na_2HPO_4, are un pH de tamponare egal cu 7:

$$7{,}24 + \lg \frac{0{,}57}{1} = 7{,}0$$

Păstrarea unui mediu slab acid se realizează cu soluții tampon alcătuite dintr-un acid slab și sarea lui cu o bază tare; a unuia slab bazic, cu soluții tampon formate dintr-o bază slabă și sarea sa cu un acid tare, iar a unui mediu neutru, cu substanțe amfotere (amino-acizi) sau cu sărurile acizilor și bazelor slabe.

Sistemele tampon care să asigure pH-uri optime sînt foarte necesare în industria fermentativă în care se realizează reacții enzimatice. În organismele vii există multe soluții tampon: pH-ul sîngelui este

Scanned with OKEN Scanner

asigurat cu cîteva amestecuri tampon ca, NaH_2PO_4 — Na_2HPO_4, KH_2PO_4 — K_2HPO_4, H_2CO_3 — $NaHCO_3$ şi proteine (componenta lor acidă — COOH, iar cea bazică, — NH_2). În celule, pH-ul 7 este menţinut cu ajutorul peptidelor.

Sisteme tampon	Limitele pH-ului de tamponare
Glicocol — clorhidrat de glicocol	1,0— 3,7
Acid acetic — acetat de sodiu	3,7— 5,6
Citrat disodic — citrat trisodic	5,0— 6,3
Fosfat monosodic — fosfat disodic	5,8— 8,0
Acid boric — borax	6,8— 9,2
Fosfat disodic — fosfat trisodic	11,0—12,0

CONCLUZII:

1) Acizii sînt substanţe (molecule, ioni) cu proprietăţi caracteristice, care în soluţie apoasă eliberează ioni H^+ sau care pot ceda protoni, sau care pot accepta o pereche de electroni.

2) Bazele sînt substanţe (molecule, ioni) cu proprietăţi caracteristice, care în soluţie apoasă eliberează ioni OH^- sau care pot accepta protoni sau care pot dona o pereche de electroni neparticipanţi.

3) Sărurile sînt substanţe care provin din reacţia de neutralizare a acizilor cu baze.

4) Teoriile acizilor şi bazelor explică proprietăţile acestora şi determină criteriile de clasificare şi de stabilire a ordinei tăriei lor.

5) Disocierea acizilor, bazelor şi sărurilor se măsoară prin gradul de ionizare.

6) Reacţia de neutralizare este reacţia de formare a apei din ioni.

7) pH-ul este o măsură a concentraţiei ionilor de hidrogen în medii apoase. Este o mărime importantă şi se determină cu indicatori de pH sau cu aparate, prin metode fizico-chimice.

8) Hidroliza sărurilor este o reacţie inversă neutralizării avînd particularităţi determinate de tăria acizilor şi bazelor din care s-a format sarea.

9) Substituirea reciprocă din săruri a acizilor şi bazelor este dictată de factori ca hidroliza, tăria acizilor şi bazelor precum şi de formarea

Scanned with OKEN Scanner

precipitatelor insolubile, a produşilor volatili sau a unor substanţe stabile, covalente, cum este apa.

10) Soluţiile tampon sînt sisteme chimice de săruri în care acidul sau baza sînt slabi şi acizii sau bazele conjugate acestora, care adăugate în soluţii apoase de acizi, baze sau săruri, păstrează nemodificat pH-ul lor.

PROBLEME:

1) Care este constanta de disociere a acidului acetic, într-o soluţie 0,5 m în care concentraţia ionilor H^+ şi CH_3COO^- este de 0,00305 ion-g/l? (R.: $18{,}7 \cdot 10^{-5}$).

2) Să se calculeze constanta de disociere a unui acid în soluţie 0,02 m ştiind că gradul de disociere al acidului este 20%.

Răspuns: Se aplică formula $K = \alpha^2 C/(1-\alpha)$; $\alpha = 0{,}2$, $C = 0{,}02$; $K = 1 \cdot 10^{-3}$

3) Ce pH are o soluţie în care concentraţia ionilor H^+ este de $5 \cdot 10^{-3}$ ioni-g/l? Dar o soluţie de H_2SO_4 0,004 n?

Răspuns: a) $pH = -\lg [H^+] = -\lg 0{,}005 = -3{,}699 = -(-3 + 0{,}699) = 2{,}301$;
b) $pH = 2{,}4$.

4) Cîţi ioni-gram NH_4^+ se găsesc în 500 ml soluţie 0,2 m NH_3 dacă constanta de disociere a amoniacului este de $1{,}79 \cdot 10^{-5}$?

Răspuns: $= 1{,}615 \cdot 10^{-3}$.

Scanned with OKEN Scanner

Electrochimie

1. NOȚIUNI

După modul în care conduc curentul electric, substanțele se împart în **conductori electrici, dielectrici sau izolatori și semiconductori.** Conductorii electrici pot fi de **ordinul I, electronici sau metalici** și de **ordinul II, electroliți sau conductori ionici.**

Electroliții (acizii, bazele și sărurile) sînt substanțe care ionizează prin dizolvare sau topire.

Neelectroliții (zahărul, ureea, glicerina etc.) nu disociază în ioni, prin dizolvare sau topire.

Electroliza este o reacție chimică în care se consumă energie electrică, datorită căreia, particulele unei substanțe ionizate se îndreaptă, corespunzător sarcinii, spre doi electrozi de semn opus, introduși în electrolit. Condiția realizării electrolizei este existența disocierii electrolitului.

Disociația electrolitică este separarea unui electrolit, în ioni, prin topire sau dizolvare într-un solvent adecvat.

Sărurile și unele baze nu conduc curentul, în stare cristalină, ci numai în stare dizolvată sau topită. Acizii neionizați (de ex., HCl lichid) nu conduc curentul decît după ce sînt ionizați în apă.

2. DISOCIAȚIA ELECTROLITICĂ

Teoria disociației electrolitice (Svante Arrhenius, 1887) arată că, la dizolvarea în apă, moleculele unui electrolit disociază (se desfac) în **cationi (ioni pozitivi)** și **anioni (ioni negativi).** Gradul de disociere crește cu diluția și este maxim la diluție infinită. Între ioni și moleculele dizolvantului nu sînt interacțiuni. Curentul electric nu are nici un rol în disociere ci numai în electroliză. Valabilitatea teoriei

Scanned with OKEN Scanner

este limitată la soluţiile apoase diluate ale acizilor şi bazelor şi nu se aplică la acizii şi bazele tari, în soluţie apoasă.

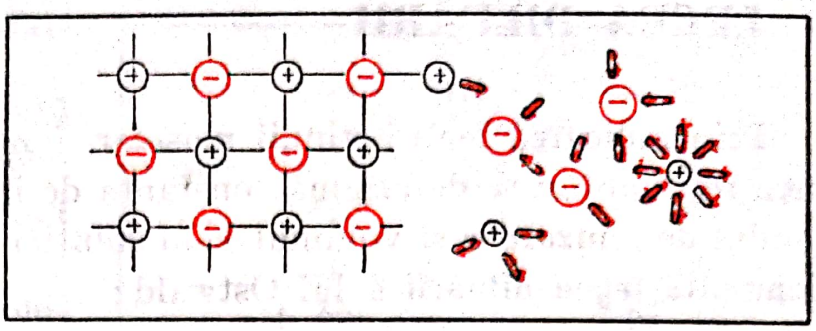


Fig. 75. — Reprezentarea schematică a trecerii ionilor din reţeaua NaCl în soluţie şi a hidratării acestora

Teoria hidratării (Mendeleev) afirmă existenţa interacţiunii dintre ionii electrolitului şi moleculele apei. Interacţiunea există şi în solvenţi neapoşi (Kablukov).

O sare solidă, introdusă în apă, se dizolvă prin simpla năruire a edificiului său cristalin iar ionii rezultaţi se înconjură, corespunzător volumului lor, cu dipoli de apă, rezultînd ioni hidrataţi.

Substanţele covalente cu molecule polare (de ex., acizii) se dizolvă numai în solvenţi polari (ionizanţi). Solvenţii polari se numesc ionofili iar cei nepolari, ionofobi. Moleculele apei şi acidului se atrag cu polii opuşi. În acest mod, molecula acidului se alungeşte şi se rupe, rezultînd ioni hidrataţi.

Ionii hidrataţi formaţi prin dizolvarea NaCl în apă, corespund compoziţiilor: $Na^+ \cdot 8H_2O$ şi $Cl^- \cdot 4H_2O$.

Gradul de ionizare, α, depinde de compoziţia chimică a electrolitului şi de concentraţia soluţiei. Valoarea lui α clasifică electroliţii în tari, slabi şi de tărie mijlocie. Electroliţi tari ($\alpha \approx 1$) sînt HCl HNO_3, H_2SO_4, NaOH, KOH şi sărurile iar electroliţi slabi ($\alpha < 0{,}01$) sînt HF, H_3PO_4 etc.

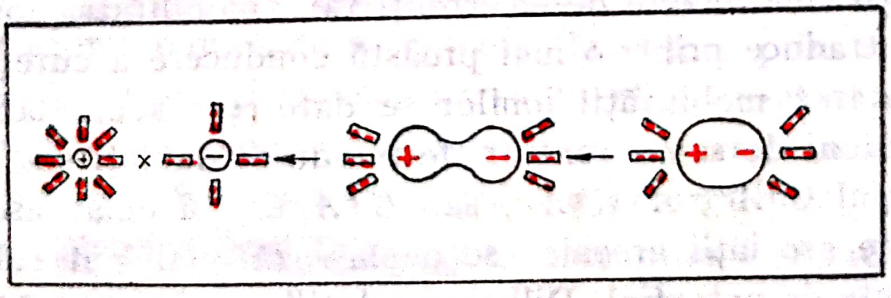


Fig. 76. — Ionizarea HCl în apă

Scanned with OKEN Scanner

3. LEGEA DILUĂRII

Prin aplicarea legii acţiunii maselor, ionizării, care este un fenomen reversibil, i se determină constanta de ionizare K. Între aceasta, gradul de ionizare α şi volumul V al soluţiei există o relaţie care este denumită **legea diluării** a lui Ostwald:

$$KV = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Legea se deduce din constanta de ionizare, K, pentru reacţia $AC \rightleftharpoons A^- + C^+$. Se observă că $[A^-] = [C^+] = \alpha/V$ şi $[AC] = (1-\alpha)/V$.

Făcînd înlocuirile în expresia constantei de ionizare, $K = \frac{[A^-][C^+]}{[AC]}$, rezultă legea diluării.

Dacă $\alpha \to 0$, legea diluării ia forma $\alpha^2 = KV$, ceea ce înseamnă că gradul de ionizare este proporţional cu rădăcina patrată a volumului şi că, dacă $V \to \infty$, $\alpha \to 1$.

4. TEORIA LUI DEBYE ŞI HÜCKEL

Mobilitatea ionilor reprezintă viteza lor de deplasare, sub acţiunea unei diferenţe de potenţial de 1 volt/cm, la 18°C.

În soluţii concentrate de electroliţi tari, mobilitatea ionilor scade ceea ce se traduce printr-o mai proastă conducere a curentului electric. Micşorarea mobilităţii ionilor se datoreşte acumulării în jurul lor a unor ioni de semn contrar, formîndu-se dubleţi sau tripleţi de ioni, de tipul C^+A^-, $A^-C^+A^-$, sau $C^+A^-C^+$ şi chiar asociaţii mai mari. Aceste asociaţii greoaie se deplasează mai lent sub acţiunea unei diferenţe de potenţial. Diluarea soluţiilor defavorizează asocierea şi măreşte mobilitatea ionilor.

Scanned with OKEN Scanner

5. ELECTROLIZOARE

Electroliza se execută în instalaţii denumite **electrolizoare, voltametre sau celule electrolitice.**

Sursa de curent pompează electroni în circuit, prin polul negativ şi-i reprimeşte prin cel pozitiv. Sursa poate fi o baterie electrică, un acumulator sau un dinam. Electrozii sînt din metal sau cărbune. Dacă sînt scufundaţi în electroliţi diferiţi sau se urmăreşte captarea unor gaze, electrozii se separă prin diafragme (pereţi despărţitori). În timpul trecerii curentului prin electrolizor, ionii pozitivi ai electrolitului se deplasează ordonat spre anod iar cei negativi, spre catod.

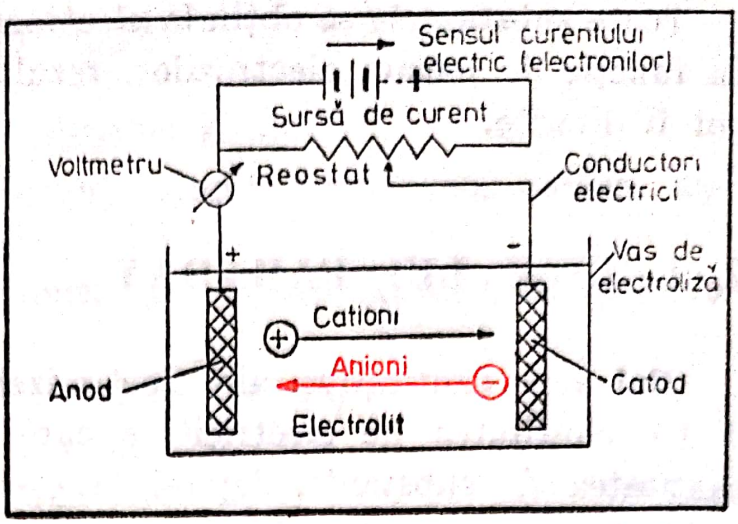


Fig. 77. — Schema unui electrolizor

6. MECANISMUL ELECTROLIZEI

Electroliza este fenomenul de dirijare spre electrozi, a ionilor dintr-un electrolit, sub acţiunea unei diferenţe de potenţial. Ea reprezintă o reacţie redox în care catodul are rol de reducător, deoarece cedează electroni electrolitului iar anodul, de oxidant, deoarece primeşte electroni de la anionii electrolitului.

Orice proces de electroliză decurge în două etape simultane:

- etapa **reacţiilor primare,** în care ionii se neutralizează la electrozi, cationii reducîndu-se catodic, la catod, prin acceptare de electroni de la acesta şi transformarea în atomi neutri; anionii oxidîndu-se anodic, la anod, prin cedarea către acesta a unui număr de electroni şi transformarea în atomi sau radicali liberi, şi
- etapa **reacţiilor secundare,** în care atomii şi radicalii liberi formaţi în reacţiile primare, se combină între ei, cu electrodul sau cu dizolvantul, dînd molecule stabile.

Scanned with OKEN Scanner

Toate substanţele se obţin la electrozi şi nu în spaţiul intermediar. În funcţie de natura electrozilor, rezultatele electrolizei unei soluţii pot fi diferite.

7. LEGILE LUI FARADAY

Sînt legi cantitative ale electrolizei, care stabilesc dependenţa dintre cantitatea de electricitate care trece printr-un electrolit şi cantitatea de substanţă depusă la electrozi, în timpul electrolizei.

● Între cantitatea de substanţă, m (miligrame) depusă sau dizolvată la electrozi şi cantitatea de electricitate care trece prin soluţie, Q (C — coulomb), unde $Q = I \cdot t$, I fiind intensitatea curentului (amperi/s) şi t, timpul (s), există relaţia de proporţionalitate:

$$m = K \cdot Q = K \cdot I \cdot t$$

K este echivalentul electrochimic şi reprezintă cantitatea dintr-o substanţă, depusă la electrozi, de 1 coulomb.

● Cantităţile de substanţă depuse sau dizolvate la electrozi de o anumită cantitate de electricitate, sînt direct proporţionale cu echivalenţii lor chimici.

Între echivalentul chimic, E şi cel electrochimic, K, există relaţia

$$K = \frac{1}{F} \cdot E.$$

F se numeşte constanta (numărul) lui Faraday, are valoarea 96500, rezultă experimental din $F = E/K = 1/1{,}036 \cdot 10^{-5}\text{C} \approx 96500$ C şi semnifică faptul că pentru depunerea unui echivalent-gram din orice ion este nevoie de o cantitate de electricitate egală cu 96500 C.

Legea generală a electrolizei este, $m = \frac{A}{F \cdot n} \cdot I \cdot t$, în care A este masa atomică, I este intensitatea curentului, în amperi/s, t este timpul de electroliză, în secunde, F este numărul lui Faraday 96500 C, n este valenţa iar raportul $\frac{A}{F \cdot n}$ este echivalentul electrochimic K.

Scanned with OKEN Scanner

8. UTILIZĂRILE ELECTROLIZEI

Electroliza are numeroase utilizări tehnice:

- la prepararea unor substanţe simple: hidrogen, oxigen, apă grea, clor;
- la prepararea unor compuşi: hipocloriţi (NaClO, KClO), cloraţi ($NaClO_3$, $KClO_3$) etc;
- la obţinerea unor metale: Na, K, Mg, Ca, Al;
- la rafinarea metalelor: Cu, Ag, Zn, Pb;
- în galvanostegie (acoperirea unui metal cu o peliculă fină dintr-un alt metal);
- în metode electrochimice, de analiză: polarografie, electroforeză etc.

9. FORŢA ELECTROMOTOARE. POTENŢIALE DE OXIDO-REDUCERE

Între suprafaţa electrozilor şi electrolitul înconjurător există o diferenţă de potenţial, denumită potenţial de electrod.

Doi electrozi scufundaţi în electrolitul lor şi uniţi în exterior printr-un conductor electronic, alcătuiesc o pilă electrică. Electronii (curentul electric), în circuitul exterior, circulă de la electrodul negativ, la cel pozitiv. Forţa electromotoare (f.e.m.) a pilei electrice, reprezintă suma algebrică a potenţialelor celor doi electrozi.

În pilele chimice, la electrozi, au loc reacţii chimice a căror energie chimică este convertită în energie electrică. O pilă chimică este reversibilă dacă aplicîndu-i, la electrozi, o diferenţă de potenţial identică cu f.e.m. a pilei, stagnează reacţiile la electrozi.

Potenţialele de oxido-reducere (de electrod) exprimă lucrul consumat sau energia eliberată în timpul trecerii a 96500 coulombi/echivalent-gram de substanţă, care trece de la forma redusă, la cea oxidată sau invers. Acest potenţial, E (în volţi, la 25° C) este dat de relaţia,

$$E = E^0 + \frac{0{,}06}{n} \log \frac{c_0^x}{c_r^y}$$

Scanned with OKEN Scanner

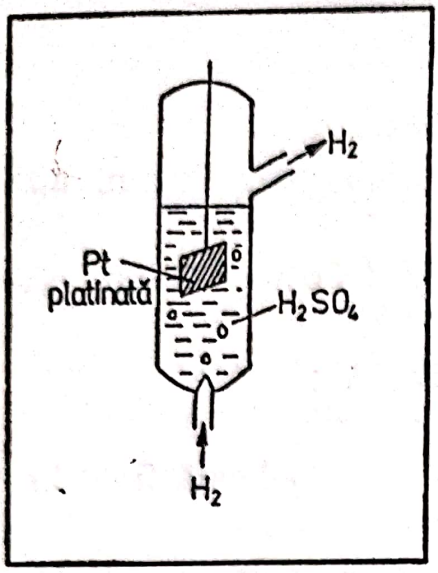


Fig. 78. — Schema unui electrod de hidrogen, cu formula $Pt|H_2|H^+$

în care, c_o şi c_r sînt concentraţiile formelor oxidate şi reduse, x şi y sînt coeficienţi iar n este numărul electronilor transferaţi într-un proces elementar.

Potenţialele de electrod depind de raportul concentraţiilor formelor oxidate şi reduse ale substanţei, de temperatură, natura solventului, pH-ul mediului etc.

$E = E^0$, dacă concentraţiile formelor reduse şi oxidate sînt egale. E^0 se numeşte potenţial standard sau normal. Valorile acestor potenţiale se raportează la sistemul $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$, pentru care potenţialul standard se ia egal cu zero.

Determinarea potenţialului unui electrod reversibil, spre exemplu a electrodului M, scufundat într-o soluţie apoasă care conţine cationii săi M^+, se face, cuplînd acest electrod, cu un electrod standard de hidrogen, obţinîndu-se o pilă cu formula,

$$M|M^+||H^+|H_2(1\ atm)|Pt$$

Deci, potenţialul de electrod $M|M^+$, este f.e.m. a unei pile în care potenţialul electrodului de hidrogen este, în mod convenţional, considerat egal cu zero. Dacă potenţialul normal al electrodului este mai mare decît al celui normal de hidrogen, el va primi semnul (+) pe cînd, dacă este mai negativ, va primi semnul (—). Scriind toate

Potenţiale normale de

Cationi $\frac{\text{red.}}{\text{oxid.}}$	$\frac{Li}{Li^+}$	$\frac{K}{K^+}$	$\frac{Ca}{Ca^{2+}}$	$\frac{Na}{Na^+}$	$\frac{Al}{Al^{3+}}$
Potenţial	−3,045	−2,925	−2,87	−2,713	−2,37
Anioni $\frac{\text{red.}}{\text{oxid.}}$	$\frac{S^{2-}}{S}$	$\frac{4OH^-}{O_2 + 2H_2O}$	$\frac{2I^-}{I_2(s)}$	$\frac{2Cl^-}{Cl_2(g)}$	$\frac{OH^-}{OH}$
Potenţial	−0,52	+0,401	+0,535	+1,358	+2,0

Scanned with OKEN Scanner

potenţialele normale, relative, într-o ordine crescătoare, începînd cu cel mai negativ, trecînd prin zero şi terminînd cu cel mai pozitiv, se obţine **seria potenţialelor normale sau standard.** Aceasta este foarte importantă pentru determinarea comportării chimice a substanţelor în celule electrolitice şi pentru alte scopuri.

Într-un sistem redox, activitatea reducătoare a unui electrod este cu atît mai mare, cu cît potenţialul său redox are o valoare algebrică mai mică iar cea oxidantă, viceversa. Dintre sistemele $F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$ şi $H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^-$, moleculele F_2 sînt oxidante iar ionii H^- sînt reducători, deoarece potenţialele standard ale sistemelor sînt +2,87 şi respectiv 2,23 V.

Potenţialele redox servesc la depistarea mecanismului celor mai complicate reacţii redox. De exemplu, în reacţia $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$, potenţialele reacţiilor parţiale sînt:

Forma oxidată	Forma redusă	Potenţialul standard
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$= Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51 V
$Fe^{3+} + 1e^-$	$= Fe^{2+}$	0,77 V

Deoarece $1{,}51 > 0{,}77$, primul sistem acţionează ca un oxidant şi reacţia decurge de la stînga la dreapta iar al doilea, ca un reducător, iar reacţia decurge de la dreapta la stînga. Altfel spus, ionii Fe^{2+} se oxidează la Fe^{3+} iar ionii MnO_4^- se reduc la Mn^{2+}.

Într-un element galvanic, electrodul cu potenţial normal mai pozitiv este polul pozitiv iar f.e.m. este diferenţa potenţialelor electrozilor.

(continuarea tabelului de la pag. 258)

electrod, la 25°C

$\frac{Zn}{Zn^{2+}}$	$\frac{Fe}{Fe^{2+}}$	$\frac{Co}{Co^{2+}}$	$\frac{H}{2H^+}$	$\frac{Cu}{Cu^{2+}}$	$\frac{Ag}{Ag^+}$	$\frac{Pt}{Pt^{2+}}$	$\frac{Au}{Au^+}$
−0,763	−0,44	−0,30	0,00	+0,337	+0,800	+1,2	+1,68
$\frac{2F^-}{F_2(g)}$							
+2,65							

Scanned with OKEN Scanner

Metalele cu potențial normal negativ sînt atacate de acizi, din care se eliberează hidrogen elementar. Ele dislocuesc metalele cu potențial normal mai pozitiv, din combinațiile lor.

Anionii operează invers: cei cu potențial normal mai pozitiv, îi dislocuesc pe cei cu potențial mai negativ.

Puterea de reducere a unui sistem cu potențial mai negativ, este mai mare.

La anod se produc oxidări, deoarece el este mai sărac în electroni și deci, acceptor; catodul este donor de electroni.

O pilă, spre exemplu pila Daniell, se scrie astfel:

$$(-)\ Zn|Zn^{2+}SO_4^{2-}||Cu^{2+}SO_4^{2-}|Cu\ (+)$$

F.e.m., calculată din potențialele standard, este:

$$E^0 = 0{,}761 - (-0{,}340) = 1{,}101\ V.$$

10. POTENȚIALE DE DESCOMPUNERE

Conducerea curentului electric prin metale se supune legii lui Ohm ($E = I \cdot R$), adică are loc pentru orice diferență de potențial iar prin electroliți, corespunde unei legi Ohm modificate ($E = IR + E_d$), adică nu are loc decît după ce este atins un potențial minim numit potențial de descompunere. Acesta se determină experimental, este caracteristic fiecărui electrolit și depinde de electrozi și de alți factori.

În cazul electroliților care conțin mai multe specii de cationi, fiecare cation se descarcă numai cînd este atins potențialul său de descărcare:

- mai întîi, la catod, se descarcă cationii cu potențiale de oxidare mai joase;
- la anod, se descarcă, mai întîi, anionii cu potențiale de oxidare mai înalte.

Scanned with OKEN Scanner

11. SURSE CHIMICE DE ELECTRICITATE

Teoretic, orice reacţie de oxido-reducere poate fi utilizată pentru producerea energiei electrice. Sursele chimice de curent se numesc **celule galvanice.** În acestea, spaţiul agentului de oxidare este separat de al celui de reducere iar reacţiile redox au loc la electrozi.

În pila Daniell, sistemul redox este următorul:

Forma oxidată		Forma redusă	Potenţialul standard
$Zn^{2+} + 2e^-$	=	Zn^0	$-0{,}76$ V
$Cu^{2+} + 2e^-$	=	Cu^0	$+0{,}34$ V

Din valoarea potenţialelor standard reiese că sistemul $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ este oxidant, în raport cu sistemul $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$, adică atunci cînd sistemele sînt puse în contact, electronii trec de la Zn^0 la ionii Cu^{2+}:

$$\underbrace{Zn^0 + Cu^{2+}}_{2e^-} = Zn^{2+} + Cu^0$$

Electrozii se introduc în soluţii 1N de $ZnSO_4$ şi respectiv de $CuSO_4$. Vasele se conectează printr-un tub în formă de U, umplut cu electrolit (punte de sare). Dacă electrozii sînt conectaţi printr-un conductor metalic, este iniţiată reacţia redox. La anod se oxidează Zn iar la catod se reduce Cu:

$$Zn^0 - 2e^- = Zn^{2+} \qquad Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$$

În circuitul exterior, electronii circulă de la Zn la Cu. Ionii SO_4^{2-} curg prin circuitul interior (puntea de sare), de la Cu la Zn. F.e.m. a celulei este de $0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}10$ volt.

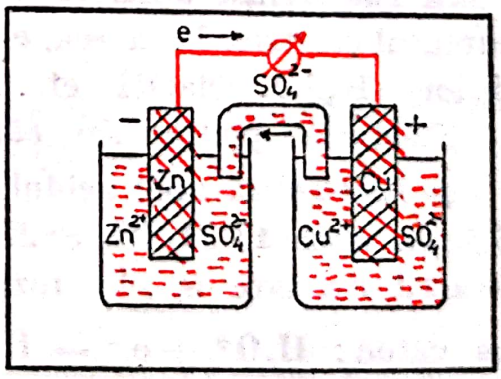


Fig. 79. — Principiul unei celule galvanice

Pilele Leclanché sînt foarte utilizate. Catodul de Zn şi anodul de cărbune sînt separate printr-o diafragmă de porţelan poros şi introduse în NH_4Cl (electrolit). Anodul este în-

fășurat în pastă de MnO_2, în scopul oxidării hidrogenului care îl polarizează și care tinde să micșoreze f.e.m. a pilei. Pilele uscate au electrolitul îmbibat în pastă de MnO_2 și pulbere de grafit.

Acumulatorul de plumb are electrozii sub forma a două grătare de plumb; catodul are ochiurile umplute cu plumb spongios iar anodul, cu PbO_2. Electrolitul este o soluție de H_2SO_4 38%. Reacțiile la electrozi sînt următoarele:

La polul (—): $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

La polul (+): $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

La catod, Pb se oxidează la Pb^{2+} iar la anod, Pb^{4+} se reduce la Pb^{2+}. La ambii electrozi rezultă $PbSO_4$. Dacă acesta este cristalizat, acumulatorul își pierde funcționalitatea. La încărcarea acumulatorului, reacțiile se petrec în sens invers.

Pilele de combustie convertesc energia chimică a combustibililor, obținută prin ardere în oxigen sau aer, direct în energie electrică. De ele se leagă multe speranțe de viitor. Sînt deja folosite în tehnica spațială și militară.

12. CÎTEVA CAZURI DE ELECTROLIZĂ

● **Electroliza soluției de clorură cuprică:**

Electrozi: **cărbune.** Soluția apoasă: $CuCl_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Cl^-$

La catod: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$. La anod: $2Cl^- - 2e^- = 2Cl \rightarrow Cl_2$

● **Electroliza apei.** Apa pură este slab ionizată și nu conduce curentul electric. De aceea, electroliza apei se face în prezența electroliților (H_2SO_4, NaOH etc.).

Electrozi: **platină** sau **cărbune de electrozi.**

● **Electroliza apei acidulate cu H_2SO_4:**

Soluția apoasă: $H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$; $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Reacții primare la electrozi:

La catod: $H_3O^+ + e^- \rightarrow H. + H_2O$. La anod: $2H-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: - 2e^- \rightarrow$

$\rightarrow 2H-\ddot{\underset{\cdot}{O}}:$

Scanned with OKEN Scanner

(La anod se descarcă ionii OH^- al căror potențial de descărcare este mai mic decît al ionilor SO_4^{2-}).

Reacții secundare:

La catod: $2H. \rightarrow H_2\uparrow$. La anod: $2H-\ddot{O}: \rightarrow H_2O + \ddot{O}:$; $2\ddot{O}: \rightarrow O_2\uparrow$

● **Electroliza apei alcalinizate cu NaOH:**

Soluția apoasă: $NaOH \rightleftharpoons Na^+ + HO^-$; $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Reacții primare la electrozi:

La catod: $H_3O^+ + e^- \rightarrow H. + H_2O$. La anod: $2HO^- - 2e^- \rightarrow 2HO.$

(Ionii H_3O^+ au potențial de descărare mai jos și se descarcă înaintea ionilor Na^+).

Reacții secundare:

La catod: $2H. \rightarrow H_2$. La anod: $2HO. \rightarrow H_2O + \ddot{O}:$; $2\ddot{O}: \rightarrow O_2\uparrow$

● **Electroliza soluției apoase de H_2SO_4:**

● Electrozi: **platină** sau **cărbune de electrozi.**

Practic, are loc electroliza apei (vezi mai sus).

● Electrozi: **plumb.**

La catod: $H_2\uparrow$. La anod: $SO_4^{2-} + Pb(electrod) \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

● **Electroliza NaCl topite:**

Electrozi: **cărbune.** În topitură: $NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$

Reacții primare: La catod: $Na^+ + e^- \rightarrow Na$. La anod: $Cl^- - e^- \rightarrow :\ddot{Cl}\cdot$

Reacții secundare: La anod: $2:\ddot{Cl}\cdot \rightarrow Cl_2\uparrow$

● **Electroliza soluției apoase de NaCl:**

Electrozi: **cărbune.** În soluție: $NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$; $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Reacții primare: La catod: $H_3O^+ + e^- \rightarrow H. + H_2O$. La anod: $Cl^- - e^- \rightarrow Cl\cdot$

(H^+ se descarcă primul la catod deoarece Na^+ are potențial pozitiv; din motive similare, la anod se descarcă Cl^- și nu OH^-).

La catod:

$$2H. \rightarrow H_2\uparrow$$

La anod:

$$2Cl. \rightarrow Cl_2\uparrow$$

Scanned with OKEN Scanner

$Na^+ + OH^- \rightleftharpoons NaOH$ — Reacţia are loc lîngă catod. În procedeul industrial spaţiul catodic este separat de cel anodic prin pereţi de argilă poroasă, pentru a împiedica reacţia dintre produşii electrolizei.

● **Electroliza NaOH topit:**

Electrozi: **oţel.** În topitură: $2NaOH \rightleftharpoons 2Na^+ + 2OH^-$

Reacţii primare: La catod: $2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na$

La anod: $2H - \ddot{O}:^- - 2e^- \rightarrow 2H - \ddot{O}\cdot$

Reacţii secundare: La anod: $2H - \ddot{O}\cdot \rightarrow H_2O + \ddot{O}:$

$2\ddot{O}: \rightarrow O_2\uparrow$

● **Electroliza soluţiei apoase de NaOH:**

Electrozi: **platină** sau **cărbune.**

În soluţie: $NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$; $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Reacţii primare: La catod: $H_3O^+ + e^- \rightarrow H. + H_2O$ La anod: $OH^- - e^- \rightarrow HO.$

Reacţii secundare: La catod: $2H. \rightarrow H_2\uparrow$ La anod: $2HO. \rightarrow H_2O + \ddot{O}:$

$2\ddot{O}: \rightarrow O_2\uparrow$

(Practic, are loc electroliza apei. Concentraţia NaOH rămîne neschimbată).

● **Electroliza soluţiei apoase de $AgNO_3$:**

Electrozi: **cărbune.** În soluţie: $AgNO_3 \rightleftharpoons Ag^+ + NO_3^-$;

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Reacţii primare: La catod: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ La anod: $HO^- - e^- \rightarrow HO.$

Reacţii secundare: La anod: $2HO. \rightarrow H_2O + \ddot{O}:$; $2\ddot{O}: \rightarrow O_2\uparrow$

● **Electroliza soluţiei apoase de $CuSO_4$:**

Electrozi: **cărbune.** În soluţie: $CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$; $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

Reacţii primare: La catod: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

La anod: $HO^- - e^- \rightarrow HO.$

(Potenţialul de descărcare al ionilor $H_3O^+ >$ al ionilor Cu^{2+};

„ „ „ „ „ $SO_4^{2-} >$ „ HO^-).

Scanned with OKEN Scanner

Reacţii secundare: La anod: $2HO^- \rightarrow H_2O + \ddot{O}: + 2e^-$; $2\ddot{O}: \rightarrow O_2\uparrow$
(Concentraţia ionilor SO_4^{2-} rămîne neschimbată).

● **Dizolvarea anodică:**

Dacă la electroliza **soluţiilor apoase de $AgNO_3$ şi $CuSO_4$** se utilizează **catozi de Ag** pur şi respectiv de **Cu** pur, se obţin **metale „electrolitice"** foarte pure, **„rafinate".**

● La catod: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ La anod: $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$
(Concentraţia $AgNO_3$, în soluţie, rămîne constantă, pînă la consumarea anodului de Ag).

● La catod: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ La anod: $2H - \ddot{O}:^- - 2e^- \rightarrow 2H - \dot{O}:$
$Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$
(Concentraţia $CuSO_4$, în soluţie, rămîne neschimbată, pînă la dispariţia anodului de Cu).

13. COROZIUNEA ŞI PASIVIZAREA

Coroziunea este un proces de transformare a unor metale cu potenţiale de oxidare pozitive sau slab negative, în compuşii lor. Un fenomen foarte păgubitor este **ruginirea fierului.** Fierul nu ruginește în aer uscat ci în prezenţa simultană a aerului şi apei:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad Fe^{2+} + 1/2O_2 + 2H_2O \rightarrow \underbrace{Fe(O)OH}_{\text{rugina}} + H_3O^+$$

Ruginirea este favorizată de unele săruri (de ex., NaCl, $MgCl_2$), de contactul cu metale cu potenţial de oxidare mai puţin pozitiv decît al ferului (de ex., cuprul), de prezenţa punctelor cu alte compoziţii pe suprafaţa ferului etc.

Protecţia contra ruginirii se face prin acoperire cu un strat de metal cu potenţial de oxidare mai pozitiv decît al ferului (de ex., zinc) şi prin alte metode.

Unele metale (Mg, Al, Ni etc.) se acoperă la suprafaţă cu un strat protector de oxid, adică **se pasivizează.** Acoperind, electrolitic, un metal corodabil, cu unul care se pasivizează, se realizează protecţia acestui metal. În acelaşi scop, se folosesc şi inhibitori de coroziune (aldehide, amine, hidraţi de carbon etc.).

Scanned with OKEN Scanner

CONCLUZII:

1) Substanţele pot fi conductori electronici (metalici) şi ionici (electroliţi).

2) Electroliţii sînt substanţe care disociază în ioni, prin dizolvare sau topire.

3) Disociaţia electrolitică este separarea în ioni, a unui electrolit, într-un solvent adecvat.

4) Electroliza este fenomenul de dirijare spre electrozi, a ionilor unui electrolit, sub acţiunea unei diferenţe de potenţial. Este o reacţie redox, în care catodul este reducătorul (cedează electroni) iar anodul este oxidantul (acceptă electroni).

5) Disociaţia electrolitică este rezultatul interacţiunii dintre ionii electrolitului şi moleculele apei. Gradul de ionizare depinde de natura electrolitului şi de concentraţia soluţiei; el este proporţional cu rădăcina patrată a volumului, conform legii diluării.

6) Diluarea soluţiilor determină creşterea mobilităţii ionilor deoarece se desfac asociaţiile de ioni.

7) Electroliza se execută în celule electrolitice, cu doi electrozi conectaţi la o sursă de curent continuu. În prima etapă a electrolizei, ionii se neutralizează la electrozi iar în a doua etapă, atomii rezultaţi se combină dînd molecule stabile.

8) Electroliza are legi cantitative care stabilesc dependenţa dintre cantitatea de electricitate care trece prin electrolit şi cantitatea de substanţă depusă la electrozi. Din aceste legi, derivă noţiuni importante ca echivalentul electrochimic K şi numărul lui Faraday (F). Electroliza are nenumărate utilizări.

9) Potenţialul de electrod este diferenţa de potenţial dintre suprafaţa electrozilor şi electrolitul înconjurător.

10) Pila electrică este un sistem de doi electrozi introduşi într-un electrolit, uniţi în exterior printr-un conductor metalic. Forţa electromotoare (f.e.m.) este diferenţa potenţialelor celor doi electrozi.

Scanned with OKEN Scanner

11) Potenţialele de electrod normale sau standard duc la obţinerea seriei potenţialelor normale din care se pot stabili mecanismele reacţiilor redox.

12) Potenţialele de descompunere sînt valori minime ale potenţialului la care are loc descărcarea ionilor, pe baza cărora se prevăd sau se explică mecanismele electrolizei.

13) Celulele galvanice sînt surse chimice de curent; dintre acestea fac parte pilele Daniell, Leclanché, de combustie şi acumulatoarele de plumb.

14) Procesele electrolitice, de laborator sau industriale, respectă principiile electrolizei.

Scanned with OKEN Scanner

Substanțe: Tipuri, răspîndire și obținere

1. SUBSTANȚE SIMPLE (ELEMENTE)

La temperaturi de zeci de mii de grade, toate elementele sînt sub formă de ioni ; la mii de grade (de ex., fotosfera soarelui), sînt sub formă de atomi liberi ; pe Terra, starea normală a elementelor este cea de combinație chimică. Sub formă atomică există numai gazele rare. Corespunzător structurilor învelișurilor electronice, elementele se clasifică în : ● heliu și hidrogen, ● elemente s și p, ● elemente d și ● elemente f.

Substanțele simple, corespunzător legăturii chimice, se împart în metale, nemetale și gaze monoatomice.

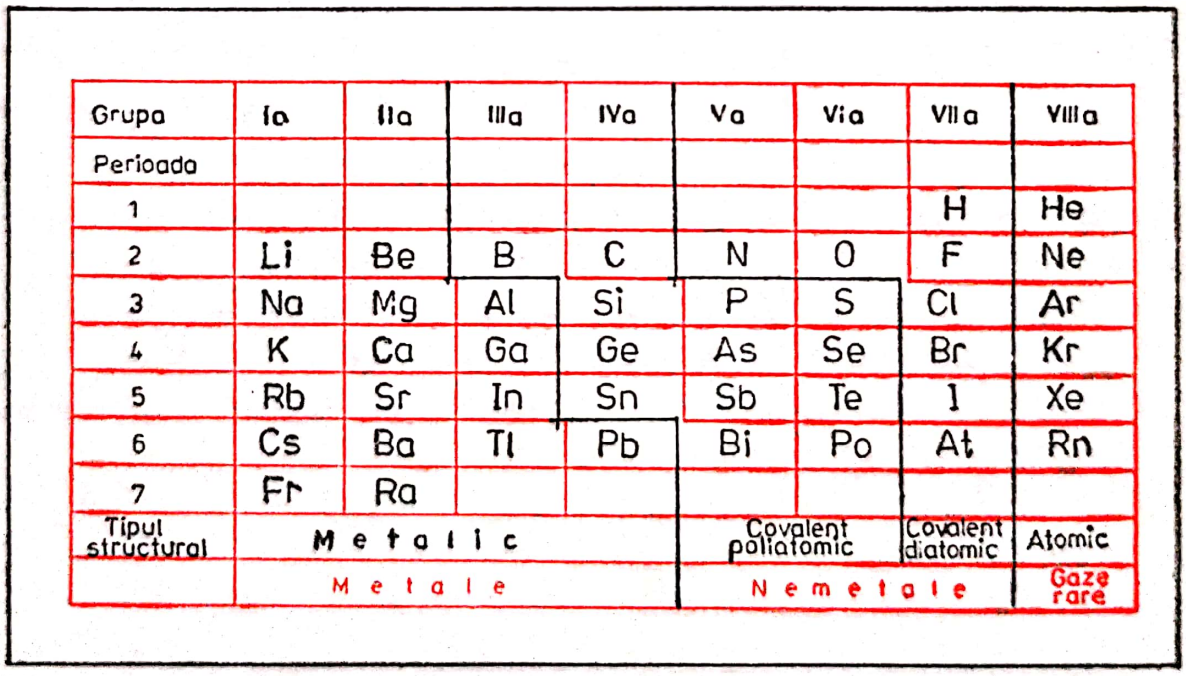


Fig. 80. — Clasificarea elementelor, după tipul structural în stare naturală

Scanned with OKEN Scanner

● **Metalele** au puţini electroni (1—3) în stratul de valenţă şi nu pot forma covalenţe. Legătura metalică se realizează prin punerea în comun a unor electroni de valenţă. Au structuri cristaline.

● **Nemetalele** au legături covalente. Conform regulii octetului de electroni, structurile nemetalelor derivă din cele $8-N$ (N=numărul grupei) covalenţe pe care atomii lor le pot forma între ei. Forma de existenţă a acestor elemente este de

● molecule biatomice, la elementele grupei VIIa, azot şi oxigen;

● inele sau macromolecule lineare, în care fiecare atom este legat, prin covalenţe, de doi atomi vecini, la elementele grupei VIa;

● molecule tetraatomice sau reţele din două straturi duble de atomi, în care fiecare atom este legat covalent de alţi trei, la elementele grupei Va şi

● reţele tridimensionale, la elementele grupei IVa.

● **Gazele rare** sînt monoatomice, deoarece au stratul exterior complet ocupat cu electroni şi nu pot forma legături.

Alotropia este un fenomen specific substanţelor simple prin care un element poate exista în diferite forme cristaline (alotropie de formă) sau în diferite forme (structuri) moleculare (alotropie de compoziţie). Se cunosc peste 400 de modificaţii alotrope. Toate elementele cu structuri poliatomice au forme alotrope, în afară de Si, Ge, Bi şi Te care sînt monotrope. Dintre cele cu molecule biatomice doar oxigenul există ca O_2 şi O_3. Alotropia este determinată de tipul legăturilor chimice şi structurilor moleculare şi cristaline pe care le pot realiza atomii unui element.

Într-o perioadă, diminuarea numărului de electroni de valenţă de la grupa VIIIa, către Ia, corespunde tranziţiei de la nemetale cu reţele moleculare, la nemetale cu lanţuri de atomi şi apoi straturi de atomi şi la cristale metalice:

Grupa:	VIIIa					III		I
	Ar	Cl_2	P_4	S_∞	$P_{2\infty}$	$Si_{3\infty}$	Reţea metalică	
	Dielectrici →		Semiconductori			→	Metale	

În perioada 3: Ar($3s^2 2p^6$) are electronii împerechiaţi, molecula monoatomică şi în stare solidă este cristalizat în sistemul cubic cu feţe centrate. Cl($3s^2 3p^5$) are molecule covalente biatomice.

Scanned with OKEN Scanner

S($3s^2 3p^4$) are doi electroni neîmperechiaţi şi formează lanţuri în zig-zag, lanţuri închise inelare de opt atomi (S_8), de şase atomi (S_6) şi de patru atomi (S_4) şi molecule biatomice (S_2). P($3s^2 3p^3$) are trei electroni neîmperechiaţi şi formează reţele duble polimere ($P_{2\infty}$), molecule tetraatomice (P_4) şi molecule biatomice ($\ddot{P} \equiv \ddot{P}$). Si($3s^2 3p^2$) are o structură stabilă trimerică ($Si_{3\infty}$). De la Al către elementele s, Mg şi Na, descreşte numărul electronilor de valenţă şi se formează legături metalice şi reţele compacte, cub cu feţe centrate (număr de coordinare, N.C. = 12), hexagonale (N.C. = 12) şi cub centrat intern (N.C. = 8).

De regulă, elementele s au reţele cubice centrate intern, elementele subgrupelor Sc, Ti, Mn, Zn şi Fe au reţele hexagonale, cele ale subgrupelor V şi Cr au reţele cubice centrate intern iar cele ale subgrupelor Co, Ni şi Cu au reţele cubice cu feţe centrate.

2. PROPRIETĂŢILE CHIMICE ALE SUBSTANŢELOR SIMPLE

Proprietăţile chimice ale elementelor sînt determinate de următorii factori:

● **Electronegativitatea atomilor** caracterizează activitatea chimică a substanţelor simple, în sensul că, cu cît este mai mare, cu atît este mai mare efectul oxidant al substanţei şi mai mic cel reducător şi viceversa. Astfel, la elementele p ale grupei VIIa, aceste efecte variază ca mai jos:

Substanţa simplă	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Electronegativitatea atomilor:	3,98	3,16	2,96	2,66
Descreşterea proprietăţii oxidante:	⟶			
Creşterea proprietăţii reducătoare:	⟶			

În general, metalele sînt reducători iar nemetalele, oxidanţi.

● **Structura substanţelor simple** influenţează activitatea lor chimică. Astfel, N_2, cu electronegativitate mare (3,04), reacţionează cu O_2, doar la 3 000 °C, pe cînd P_4, cu electronegativitate mai mică (2,19), reacţionează spontan. Deosebirea se datoreşte legăturii puternice, triple, $\ddot{N} \equiv \ddot{N}$, comparativ cu legăturile simple, mai slabe, din P_4.

Scanned with OKEN Scanner

Alotropii unui element au activităţi chimice diferite: P_4 (fosforul alb) cu reţea moleculară, este mai activ decît $P_{2\infty}$ (fosforul roşu) care are o reţea stratificată.

● **Condiţiile de reacţie** pot favoriza o reacţie sau formarea unor derivaţi.

3. INTERACŢIUNI CU AGENŢI CHIMICI

● Cu **apa**, substanţele simple pot interacţiona în următoarele moduri:

● Ca **reducători**:

Metal alcalin (alcalino-pămîntos) + Apă $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ Hidroxid solubil + Hidrogen

$$2Na + 2HOH \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2\uparrow$$

Metal [elemente d din perioada 4 (excepţie Cu), elemente f şi p, Be şi Cd] + Apă $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ Hidroxid greu solubil (pasivizează metalul) + Hidrogen

$$Zn + 2HOH \rightarrow Zn(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Nemetal inactiv (Si, C, As, Sb) + Apă $\xrightarrow[\text{temperatură ridicată}]{\text{oxidare}}$ Oxizi sau Anioni complecşi + Hidrogen

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2^- + 2H_2\uparrow$$

● Ca **oxidanţi**:

Fluorul este mai electronegativ decît oxigenul şi oxidează apa:

$$F_2 + H_2O \rightarrow 2HF + O$$

● Ca **oxidanţi şi reducători**:

Substanţele simple ale elementelor foarte electronegative (Cl, Br, I etc.) suferă o auto-oxidare-reducere, formînd anioni simpli şi complecşi.

$$Cl_2 + HOH \rightleftharpoons HCl + HClO \qquad Cl_2 + 3HOH \rightleftharpoons 2OH_3^+ + Cl^- + ClO^-$$

Scanned with OKEN Scanner

● **Nu au proprietăţi oxido-reducătoare:**

Este cazul substanţelor simple la care starea de oxidare maximă a elementelor este cea mai stabilă, aşa cum sînt elementele d ale perioadelor 5 şi 6, în afară de Cd şi al celor cu molecule mono- şi biatomice stabile, cum sînt gazele rare, H_2, O_2, N_2, care sînt greu solubile în apă.

Ionii H_3O^+ favorizează formarea complecşilor cationici iar ionii OH^-, CN^- şi F^-, a celor anionici.

Interacţiile substanţe simple-apă, pot fi prevăzute din potenţialele de electrod standard ale reacţiilor redox.

● Cu **acizii diluaţi,** se disting două feluri de interacţiuni:

● Oxidarea este mai activă decît în apă, eliberîndu-se hidrogen iar prezenţa ionilor H_3O^+ împiedică formarea hidroxizilor şi favorizează formarea aquo-complecşilor:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

$$Zn + 2H_3O^+ + 2H_2O \rightarrow [Zn(OH_2)_4]^{2+} + H_2\uparrow$$

● Oxidarea se întrerupe dacă se formează produşi greu solubili. Spre exemplu, Pb devine insolubil în acizi diluaţi deoarece suprafaţa lui se acoperă cu $PbSO_4$, $PbCl_2$ etc., insolubili în apă. Produşi insolubili se formează la interacţiunea metalelor cu H_3PO_4, H_2SO_3, H_2CO_3, HF şi HCN.

● Cu **soluţii alcaline apoase** interacţionează numai elementele care tind să formeze anioni complecşi a căror apariţie este condiţionată de ionii OH^- şi de stabilitatea lor (cei de Zn, Al, Be sînt stabili).

$$Zn + 2H_2O + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} + H_2$$

$$Si + H_2O + 2OH^- \rightarrow SiO_3^{2-} + 2H_2$$

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O \text{ (auto-oxidare-reducere).}$$

● Cu **soluţii apoase de oxidanţi mai tari decît H_3O^+,** elementele tind să formeze derivaţi cationici sau anionici. HNO_3 are cea mai mare capacitate de oxidare. El oxidează altfel decît mulţi alţi acizi, adică mai ales prin anionii NO_3^- decît prin ionii H_3O^+. Caracterul

Scanned with OKEN Scanner

produşilor depinde de concentraţia HNO_3 şi de activitatea substanţei simple, aşa cum reiese mai jos:

● HNO_3 + elemente cu stări de oxidare stabile joase → aquo-complecşi,

$$Cu^0 + 2\overset{V}{N}O_3^- + 4H_3O^+ \rightarrow [\overset{II}{Cu}(H_2O)_6]^{2+} + 2\overset{IV}{N}O_2$$

$$3Cu^0 + 2\overset{V}{N}O_3^- + 8H_3O^+ + 6H_2O \rightarrow 3[\overset{II}{Cu}(H_2O)_6]^{2+} + 2\overset{II}{N}O$$

sau, scriind ecuaţiile în formă moleculară,

$$Cu + 4HNO_3 \text{ (concentrat)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$3Cu + 8HNO_3 \text{ (diluat)} \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

● HNO_3 (concentrat) + elemente cu stări de oxidare stabile, maxime → oxiacizi:

$$S + 2HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + 2NO$$

H_2SO_4 concentrat reacţionează cu substanţele simple în mod identic şi de obicei se reduce la SO_2:

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$2P + 5H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$$

4. PREPARAREA SUBSTANŢELOR SIMPLE

De regulă, substanţele simple se obţin din compuşii lor, prin procedee de oxidare şi reducere, chimice, electrochimice şi de descompunere termică.

● **Oxidarea** este folosită pentru elemente foarte electronegative prezente în compuşi, sub formă de ioni sau atomi polarizaţi negativ.

● **Oxidarea electrochimică** are loc la anod, la electroliza compuşilor topiţi sau dizolvaţi. Aşa se obţin F_2, Cl_2 şi O_2.

● **Oxidarea chimică** este utilizată industrial la prepararea Br_2, I_2 etc.:

$$2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2$$

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O \text{ (în laborator).}$$

Scanned with OKEN Scanner

● **Reducerea** se utilizează pentru elemente prezente în compuşi, sub formă de ioni pozitivi sau atomi polarizaţi pozitiv.

● **Reducerea electorochimică** are loc la catod, la electroliza compuşilor topiţi sau dizolvaţi. Din topituri se obţin elementele alcaline, alcalino-pămîntoase, aluminiul etc., iar din soluţii, H_2 şi elemente d ca Zn, Cu, Ni, Co. Rafinarea metalelor brute este tot o reducere catodică.

● **Reducerea chimică** cu C şi CO se înscrie ca o metodă generală. Cîteva utilizări importante ale metodei constau din obţinerea fierului topit în furnale, prepararea hidrogenului, rafinarea metalelor neferoase (Cu, Pb, Sn, Zn etc.):

$$Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2$$

$$H_2O + C \rightarrow CO + H_2$$

● **Metodele metalotermice,** iniţiate de Beketov, au o largă întrebuinţare. Ca agenţi reducători se utilizează Al, Mg, Na, Ca etc.:

● Aluminotermie: $Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$

● Magneziotermie: $TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$

● Sodiotermie: $K_2BeF_4 + 2Na \rightarrow Be + 2NaF + 2KF$

● **Oxido-reduceri intermoleculare** au loc în procesele de descompunere termică: $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$

● **Metodele fizice de separare** sînt folosite pentru obţinerea elementelor cu molecule foarte stabile (gaze nobile, O_2, N_2, diamant, grafit, sulf etc.) şi a substanţelor cu potenţiale redox mari (Cu, Ag, Au, metale platinice) care există ca atare în natură. Aceste metode utilizează deosebirile de proprietăţi fizice: puncte de fierbere şi topire, solubilităţi, adsorbabilităţi etc. Acestora le corespund metode ca fracţionarea, cristalizarea, lichefierea, adsorbţia, absorbţia etc.

Distilarea fracţionată repetată este utilizată la separarea N_2 din aer lichid, deoarece avînd p.f. mai mic decît O_2, se volatilizează primul. Lichidul se îmbogăţeşte în O_2. La fel se separă gazele nobile.

Cristalizarea şi lichefierea permit separarea H_2 şi He, care au p.f. foarte joase, din amestecuri gazoase.

● **Metodele mecanice** utilizează diferenţa densităţilor substanţelor în apă. În acest mod se separă aurul şi diamantele din roci.

Scanned with OKEN Scanner

5. COMBINAȚII CHIMICE

Teoretic, toate elementele se pot combina între ele, potrivit legilor combinării chimice. Totalitatea combinațiilor chimice anorganice se situează în jurul cifrei de 500 000.

Cele mai importante clase de combinații chimice sînt următoarele:

- **Combinații binare:**
- Hidrurile sînt combinații ale elementelor, cu hidrogenul Ele sînt covalente (hidrurile carbonului, halogenilor = hidracizi, oxigenului = apa etc.) și ionice (hidrurile metalelor).
- Halogenurile sînt combinații ale elementelor, cu halogenii. He, Ne și Ar nu formează halogenuri. Ele sînt covalente sau ionice (halogenurile metalelor din grupele Ia și IIa).
- Oxizii sînt compuși ai elementelor, cu oxigenul. Și ei sînt ionici și covalenți.
- Sulfurile și alte combinații similare (arseniuri, siliciuri etc.) sînt frecvent întîlnite în natură și în reacții chimice.
- **Combinații ternare:**
- Hidroxizii și oxiacizii sînt combinații cu oxigenul și hidrogenul ale elementelor electropozitive (hidroxizii) și ale elementelor electronegative (oxiacizii). Oxiacizii pot ceda protoni bazelor și trec în oxianioni care legîndu-se de cationi dau oxisăruri. Cationi, formează metalele alcaline, alcalino-pămîntoase și aproape toate elementele tranziționale. În afară de bismut și staniu (IV), nemetalele nu dau săruri cu oxianionii.
- **Combinațiile complexe (coordinative)** rezultă din combinarea moleculelor sau ionilor cu alte molecule sau ioni. Un complex are un atom sau ion central, în jurul căruia se coordinează mai multe molecule neutre sau ioni de semn contrar, denumiți liganzi. Atomul (ionul) central este acceptor de electroni iar liganzii, donori de electroni. Numărul de liganzi din jurul unui atom este denumit număr de coordinație (N.C.). El are valoarea 2—9 în complecși, uzual 4 în complecșii tetraedrici și 6 în cei octaedrici. În cristale, N.C. este maximum 14. Numărul de liganzi depinde de numărul de orbitali disponibili ai atomului central, de gradul lor de ocupare cu electroni, de natura legăturii chimice atom central-ligand și de factori sterici.

Scanned with OKEN Scanner

6. PROPRIETĂȚILE CHIMICE ALE COMPUȘILOR

Proprietățile compușilor chimici sînt determinate de tipul legăturii chimice. Ca atare, compușii pot fi ionici, covalent-ionici, covalenți și metalici.

Caracterul legăturii chimice a compușilor, în perioadele și grupele sistemului periodic variază corespunzător cu structura electronică a atomilor componenți.

Hidrogenul este monocovalent în toți compușii deoarece utilizează doar orbitalul 1s, în afară de hidruri, în care este ionic.

Elemente din perioada 2 sînt cel mult tetracovalente deoarece formează legături printr-un orbital 2s și trei orbitali 2p. Ele respectă riguros regula octetului.

Elementele din perioadele mai mari pot grupa mai mult de opt electroni în jurul lor, deoarece pot utiliza la legături chimice și orbitali d.

În perioade, gradul de polarizare a legăturii chimice descreşte treptat de la grupa Ia la VIIa. Natura legăturii (și caracterul compușilor) se modifică de la ionică (bazic) (de ex. LiF), la amfoter (de ex., Al_2O_3) pînă la covalent nepolară (acid) (de ex. F_2 și HF).

Proprietățile bazice se micșorează iar cele acide cresc:

Perioada 3: $NaOH$ $Mg(OH)_2$ $Al(OH)_3$

baze amfolit

$Si(OH)_4$ $PO(OH)_3$ $SO_2(OH)_2$ ClO_3OH

acizi

Din interacțiunea compușilor bazici cu cei acizi rezultă săruri complexe:

$Li_2O + CO_2 \rightarrow Li_2[CO_3]$ $\quad$ $LiF + BF_3 \rightarrow Li[BF_4]$

bazic acid sare $\quad$ bazic acid sare

Scanned with OKEN Scanner

Caracterul compușilor binari depinde de natura chimică a elementului electropozitiv. Compușii similari dau reacții similare:

$$Na_2O + HOH \underset{\text{reversibilă}}{\overset{\text{reacție}}{\rightleftharpoons}} 2NaOH$$

$$Na_2S + HOH \underset{\text{reversibilă}}{\overset{\text{reacție}}{\rightleftharpoons}} NaOH + NaSH$$

$$BCl_3 + 3HOH \xrightarrow[\text{ireversibilă}]{\text{reacție}} H_3BO_3 + 3HCl$$

$$B_2O_3 + 3HOH \xrightarrow[\text{ireversibilă}]{\text{reacție}} 2H_3BO_3$$

Caracterul compușilor ternari (oxihalogeni, nitrohalogeni, oxisulfuri etc.) în care două elemente acționează ca oxidanți este similar cu al celor binari. Rolul oxidanților poate fi jucat și de grupări OH^-, SH^-, NH_2^-, CN^- etc.

Omologii superiori ai elementelor din perioada 2 pot forma mai multe fluoruri. Spre exemplu, există NF_3 respectiv PF_3 (8 electroni la P), PF_5 (10 electroni la P) și PF_6^- (12 electroni la P). Există, de asemenea, IF_5 (pentafluorura) și IF_7 (heptafluorura), singurul compus cunoscut, cu 14 electroni de valență la atomul central.

Acești omologi pot forma, de asemenea, mai mulți oxizi și hidroxizi. Oxigenul dă combinații numai în starea de oxidare 2— iar sulful, în stările 2—, 2+, 4+ și 6+.

Elementele perioadei 2 pot hibridiza sp^3, sp^2 și sp, formînd legături simple $\sigma(CH_4)$, duble $\sigma\pi(O{=}C{=}O)$ sau triple $\sigma 2\pi$ $(H{-}C{\equiv}C{-}H)$. Omologii lor nu pot forma legături duble $\sigma\pi$.

În oxizi, elementele perioadei 2, cu raze atomice mici și trei moduri de hibridizare, au N.C. mic (2, 3 și 4); cele ale perioadei 3, cu raze atomice mici, au N.C. maxim, egal cu 4, iar cele din perioadele 5 și 6 și din perioadele 3 și 4 (Ga, Ca, Mg), cu raze atomice mari, au N.C. egal cu 6.

Compușii micști, soluțiile solide și eutecticele se formează din interacțiunea compușilor cu proprietăți chimice apropiate, care nu permit formarea ionilor complecși. Compușii micști provin, de exemplu, din elemente cu susceptibilitate pentru complexare egală, cum este cazul calcopiritei, $CuFeS_2$, în care Cu și Fe, hibridizați sp^3, sînt

Scanned with OKEN Scanner

incluşi în tetraedri de atomi de S. Oxizi micşti sînt oxizii cu formula generală $M^{II}(M^{III}O_2)_2$; astfel, spinelul $MgAl_2O_4$ este alcătuit din tetraedri O_4 care au în centru un atom de Mg şi din octaedri O_6, cu un atom de Al, în centru. **Soluţii solide** rezultă din compuşii elementelor solide, capabile să formeze complecşi asemănători ca structură şi stabilitate (de ex., KNO_3—$RbNO_3$, $MnCl_2$—$FeCl_2$, etc.). **Eutecticele** sînt amestecuri mecanice de microcristale care se formează din compuşii elementelor similare ca proprietăţi chimice, dar diferite ca raze atomice sau ionice. De exemplu, LiCl + KCl → eutectic; r_{K^+} = = 1,33 Å şi r_{Li^+} = 0,68 Å.

Compuşii unui element (de ex. $CrCl_3$) au proprietăţi diferite de cele ale derivaţilor complecşilor săi cationici (de ex. $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$). Complecşii fără sferă exterioară (de ex. $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$) se numesc **electroneutrali** şi nu disociază în ioni.

7. COMPUŞI INTERMETALICI

Metalochimia studiază interacţiunile metal-metal şi metal-nemetal, din care rezultă produşi cu proprietăţi metalice. După intensitatea acestor interacţiuni, metalele se clasifică astfel:

- metale care nu interacţionează în fază lichidă şi solidă;
- metale miscibile în stare lichidă şi care formează eutectice în stare solidă:
- metale care formează soluţii solide în fază lichidă şi solidă, în orice proporţie;
- metale care formează compuşi intermetalici, între ele.

Soluţiile solide ale metalelor se formează prin dizolvarea de către metale, a altor metale şi nemetale, datorită legăturilor metalice nelocalizate. Avînd un deficit de electroni în banda de valenţă, ele acceptă un număr suplimentar de electroni, fără a-şi altera structura cristalină şi proprietăţile metalice. Astfel, Ag(s^1) are concentraţia electronilor de valenţă, raportată la numărul de atomi, egală cu unitatea. El acceptă electroni pînă ce această concentraţie atinge valoarea 1,4 , formînd soluţii solide cu maximum40% Cd, 13,3% Sn etc. Au(s^1) şi Ag(s^1) formează soluţii solide în orice proporţie, deoarece concentraţia electronilor de valenţă nu se schimbă, rămînînd egală cu unitatea.

Scanned with OKEN Scanner

Depăşirea surplusului maxim de electroni, la dizolvarea unui metal în altul, instabilizează energia sistemului şi duce la apariţia compuşilor intermetalici.

Formarea soluţiilor solide necesită o similaritate a proprietăţilor chimice, a razelor atomice şi a reţelelor cristaline iniţiale. Lipsa unuia dintre aceşti factori, limitează sau chiar împiedică miscibilitatea.

Compuşii intermetalici au structuri cristaline complicate şi proprietăţi diferite de cele ale metalelor iniţiale. Ei au conductibilităţi termice şi electrice inferioare şi rezistenţe mecanice şi puncte de topire superioare celor ale metalelor iniţiale. Spre exemplu:

	Mg	β—Sn	Mg_2Sn
Puncte de topire	650	231,8	795
Conductibilitate electrică	21	8	0,1

Aceste date indică legături interatomice mixte (metalice, covalente şi ionice).

În condiţii normale, majoritatea compuşilor intermediari sînt substanţe solide. Nu se dizolvă în apă ci, uneori, în solvenţi neapoşi, cînd disociază în ioni şi dau reacţii de dublu schimb:

$$2Ca(NO_3)_2 + K_4Pb \rightarrow Ca_2Pb + 4KNO_3$$

$$4Zn(CN)_2 + 10\,Na \rightarrow 2NaZn_4 + 8NaCN$$

Electroliza soluţiilor şi topiturilor lor este asemănătoare cu a celor monometalice.

Metalele dizolvate în solvenţi neapoşi (NH_3 lichid) formează compuşi intermetalici:

$$4Na + 9Pb \rightarrow Na_4Pb_9 \text{ (soluţie verde)}$$

Mulţi compuşi intermetalici au **compoziţie variabilă** dar o aceeaşi structură cristalină (de ex., carburile de titan, $TiC_{0,6}$—TiC).

În general, compuşii intermetalici cu legături predominant metalice şi ionic-covalente nu sînt **compuşi stoechiometrici** şi se numesc **compuşi bertolidici** (de ex., în oxidul de titan (II), TiO, compo-

Scanned with OKEN Scanner

ziția variază de la $Ti_{0,7}O$ la $TiO_{1,3}$ iar în TiO_2, de la $TiO_{1,9}$ la TiO_2). Compușii stoechiometrici (H_2O, CO_2, H_3N etc.) se numesc **compuși daltonici.**

8. DISTRIBUȚIA ELEMENTELOR ÎN NATURĂ

Răspîndirea și formarea mineralelor în natură este studiată de către geochimie, ale cărei baze le-au pus Goldschmidt și Vernadsky.

În natură, de obicei, elementele se găsesc în starea lor cea mai stabilă.

Planeta noastră (conform studiilor cu unde seismice) este compusă din următoarele părți:

- **miezul**, reprezentînd 32% din masa totală, este alcătuit, probabil din Fe (85%), Ni (7%), restul fiind Si, Co și S, în stare solidă, din cauza presiunilor mari (3,5 milioane de atmosfere) și are o temperatură de circa 6 000°; densitatea miezului este de circa 12 g/cm³;
- **mantaua** constituie 67,2% din masa totală și este alcătuită din oxizi și sulfuri;
- **scoarța** reprezintă circa 0,4% din masa totală, are o densitate de 3—4 g/cm³ și este alcătuită, în special, din silicați. Ea reprezintă stratul exterior al **litosferei**, care se întinde pînă la o adîncime de aproximativ 1 000 km. La o adîncime de circa 15 km, densitatea scoarței crește brusc.

Compoziția elementară a scoarței pămîntului a fost stabilită de către Clark (1924). Conținutul mediu al fiecărui element, în scoarță, poartă denumirea de **clark.**

Clarkurile (abundența) elementelor (% greutate) în scoarța pămîntului sînt următoarele:

Oxigen	49,0	Potasiu	2,4	Fosfor	0,1
Siliciu	26,0	Magneziu	2,35	Sulf	0,1
Aluminiu	7,5	Hidrogen	1,0	Mangan	0,1
Fer	4,7	Titan	0,6	Celelalte elemente	0,1
Calciu	3,4	Carbon	0,35		
Sodiu	2,6	Clor	0,2		

91% din scoarța pămîntului este alcătuită din cinci elemente: O, Si, Al, Fe și Ca.

Scanned with OKEN Scanner

Elementele cu număr atomic mai mare decît al Ni sînt rare. De asemenea mai rare sînt elementele cu număr atomic impar.

Unele elemente aflate în cantităţi apreciabile în natură sînt considerate rare, deoarece sînt uniform distribuite în scoarţă (concentraţie locală mică) sau sînt greu de separat (Ti, P, K, Be, Ga, Hf, Zr etc.). Alte elemente, mai puţin abundente, se găsesc concentrate în anumite locuri (Cu, Hg, Sn). Elementele gazoase uşoare (He, Ne, H_2) părăsesc atmosfera pămîntului.

Majoritatea elementelor se găsesc sub formă de compuşi. Altele se află în stare nativă (O_2, S, N_2, C etc.). Cei mai răspîndiţi compuşi sînt cei oxigenaţi (ai Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg şi K), alcătuind rocile. Din circa 1 700 minerale cunoscute, circa 100 reprezintă 99,9% din masa scoarţei.

Importante sînt şi substanţele simple sau compuse din **atmosferă, hidrosferă** şi **biosferă.**

Atmosferă nu este separată net de spaţiul interplanetar, densitatea ei scăzînd progresiv cu înălţimea. Greutatea atmosferei este de circa $5{,}1 \cdot 10^{18}$ kg. Compoziţia ei (% volumetrice) este următoarea:

N_2	78,09	CO_2	0,03	Ne	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
O_2	20,95	H_2	$5 \cdot 10^{-5}$	Kr	$1 \cdot 10^{-4}$
Ar	0,93	He	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	Xe	$9 \cdot 10^{-6}$

Ea este constantă pînă la 57 km înălţime.

Regiunea inferioară se numeşte **troposferă.** În ea se petrec fenomenele meteorologice. Urmează **stratosfera** (10—60 km), în care temperatura creşte pe verticală, pentru ca în **mezosferă** să scadă din nou. În regiunea superioară a atmosferei, adică în **termosferă** (la peste 100 km), temperatura creşte datorită numeroaselor reacţii de disociere şi recombinare a atomilor, prin absorbţie de energie luminoasă. La înălţimi foarte mari, în **ionosferă,** au loc fotoionizări, datorită radiaţiilor X şi ultraviolete, emise de soare.

Abundenţă elementelor în univers, nu depăşeşte 1% pe element şi descreşte cu numărul atomic.

Scanned with OKEN Scanner

CONCLUZII:

1) Substanţele simple (elementele) sînt compuse din atomi ai aceluiaşi element. În condiţii obişnuite, sub formă de atomi, nu există decît gazele rare.
2) După tipul legăturii chimice, substanţele simple se împart în metale, nemetale şi gaze rare. Ele apar în natură în forme structurale specifice.
3) Majoritatea substanţelor simple prezintă fenomenul de alotropie.
4) Tipul structural al elementelor depinde de poziţia elementului chimic în sistemul periodic.
5) Proprietăţile chimice ale elementelor depind de electronegativitatea atomilor, structura substanţelor şi condiţiile de reacţie.
6) Substanţele simple reacţionează cu apa, acizii şi bazele, potrivit naturii chimice a partenerilor de reacţie.
7) Substanţele simple se obţin prin metode chimice ca oxidarea, reducerea, metalotermia etc., şi prin metode fizice şi mecanice.
8) Există circa 500 000 de combinaţii chimice. Acestea sînt binare (hidruri, halogenuri, oxizi etc.), ternare (hidroxizi şi oxiacizi) şi complexe. Proprietăţile lor depind de tipul legăturii chimice.
9) Metalele formează soluţii solide, compuşi intermetalici şi eutectice.
10) Distribuţia elementelor în natură este studiată de geochimie. Elementele sînt distribuite, în diverse proporţii, în straturile pămîntului, în atmosferă, hidrosferă şi biosferă.

Scanned with OKEN Scanner

Elemente și combinații

HIDROGENUL ȘI OXIGENUL

1. STARE NATURALĂ

HIDROGENUL:

- cel mai abundent element din univers; sub formă de atomi liberi H. și protoni H^+: 1/2 din masa soarelui; prezent în atmosfera unor planete, în comete, nebuloase și gaze interstelare;
- combinat, în special ca H_2O, se află în cantități mici, în scoarța terestră și în hidrosferă și necombinat, în partea superioară a atmosferei.

OXIGENUL:

- cel mai abundent element din atmosfera, hidrosfera și litosfera pământului: 20,9% vol. (23% greutate) în aer (O_2), 89% în apă, în minerale (silicați, carbonați etc.) și în materia vie.
- S-a format din procesele vitale ale organismelor vii. Datorită abundenței și reactivității, predetermină formele de existență ale celorlalte elemente.

2. PROPRIETĂȚI FIZICE

HIDROGENUL MOLECULAR, H_2, este un gaz incolor, inodor, $d^0_{760\ torr} = 0{,}0898$ g/l (cel mai ușor gaz, 1/14,4 din greutatea aerului), greu lichefiabil (al doilea după heliu), p.t. −257,3°, p.f. −252,8°C și puțin solubil în apă (0,017 l/l apă, la 0° și 1 atm).*

* P.t., p.f. și solubilitățile în apă, mici, se datoresc polarizabilității mici a moleculelor H_2 și O_2.

Scanned with OKEN Scanner

● Se dizolvă în metale la temperaturi înalte: Pd dizolvă un volum mai mare de 875 de ori față de volumul său. Difuzează ușor prin pereți poroși, chiar metalici.

● Alotropii H_2: ortohidrogen (3/4) și parahidrogen (1/4).

● Izotopii stabili: protiul ^1_1H, (p)e; deuteriul ^2_1H (^2_1D), $(p^+ + n)e$; tritiul ^3_1H (^3_1T), $(p + 2n)e$. Raportul D : H = 1 : 6 800. Tritiul este beta-radioactiv cu $t_{1/2}$ = 12,26 ani.

● În stare solidă are rețea hexagonală.

OXIGENUL MOLECULAR, O_2, este un gaz incolor (albastru în stare lichidă), inodor, $d^0_{760\ torr}$ = 1,4289 g/l, greu lichefiabil, p.t. −218,9°C, p.f. −183,0°C, puțin solubil în apă (0,049 l/l apă, la 0° și 1 atm.)*.

● Molecula O_2 este paramagnetică (are 2 electroni necuplați, cu spini paraleli).

● Izotopi stabili: $^{16}_8O$, $^{17}_8O$ și $^{18}_8O$, în raportul 99,7587/0,0374/ /0,2039.

● Cristalizează în sistemul romboedric centrat (α-oxigenul), romboedric (β-oxigenul) și cubic cu fețe centrate (γ-oxigenul). Oxigenul solid și lichid este atras de un magnet.

3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

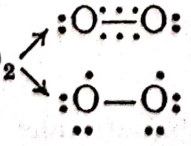
● **Forma cea mai stabilă: H_2 și O_2.**

● **Moleculele H_2 și O_2 disociază în atomi liberi H și O,** în arc electric (2 000°), prin descărcări electrice (bombardare cu electroni) și prin iradiere (UV, γ, X) (absorbție de fotoni).

● **Structura moleculară:**

● H_2 $H\overset{\sigma}{—}H$ $H:H$ σ_s^2

Structura atomică simplă ($1s^1$) duce la un ion pozitiv (protonul) cu dimensiuni infime, putere mare de polarizare, care nu poate exista liber în fenomenele chimice ci se leagă covalent și duce la o chimie complicată.

● O_2  sau $:\dot{O}\equiv\dot{O}:$ (o legătură σ și două legături trielectronice). Cei doi electroni necuplați sînt în doi orbitali moleculari

π de antilegătură. Datorită multiplicității legăturii, distanța O—O (1,21 Å) este mai mică decît în legătura simplă (1,48 Å).

- **Reactivitatea moleculelor:**
- H_2, mică, deoarece energia legăturii H—H este mare (104,2 kcal/mol).
- O_2, mare, în special la temperaturi mari și cu catalizatori.
- **Combinare directă:**
- H_2: Direct, violent, numai cu F_2, dînd HF; cu O_2 și Cl_2, violent (exploziv), la contactul cu o flacără, scînteie electrică sau lumină vizibilă ($H_2 + Cl_2$), prin mecanitmul reacțiilor înlănțuite:

Reacția de inițiere:	$Cl_2 \rightarrow 2Cl.$	$H_2,\ O_2 \rightarrow 2\,H.,\ 2O.$
Reacții de propagare:	$Cl. + H_2 \rightarrow HCl + H.$	$H. + O_2 \rightarrow HO. + O.$
	$H. + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl.$	$HO. + H_2 \rightarrow H_2O + H.$
Reacții de întrerupere:	$2H. \rightarrow H_2$	$2H. \rightarrow H_2$
	$2Cl. \rightarrow Cl_2$	$H. + HO. \rightarrow H_2O$
	$H. + Cl. \rightarrow HCl$	— — — — — —
Reacția globală:	$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

- O_2; Direct, cu aproape toate elementele dînd oxizi; oxizii gazelor rare, halogenilor și metalelor nobile, se obțin indirect.

Este al doilea element ca electronegativitate (3,44), după fluor. În aproape toți compușii este polarizat negativ.

- $H_2 + O_2 \xrightarrow[\text{burete de platină}]{\text{catalizator}} H_2O$, la 180°; exploziv, la 600° — 900°; temperatura flăcării este de ≈3 000°, putînd fi mai mare dacă nu ar avea loc reacțiile de disociere a moleculelor, care consumă căldură.

- **Combinare directă în condiții energice:**
- H_2 reacționează reversibil:

$$H_2 + Br_2 \underset{400^\circ\ (\text{întuneric})}{\overset{100^\circ\ (\text{lumină})}{\rightleftarrows}} 2\,HBr \qquad H_2 + I_2 \underset{\text{azbest platinat}}{\overset{200}{\rightleftarrows}} 2HI$$

$$H_2 + S \overset{>250^\circ}{\rightleftarrows} H_2S \qquad H_2 + Se \overset{250^\circ}{\rightleftarrows} H_2Se \qquad 2C + H_2 \underset{\text{voltaic}}{\overset{\text{arc}}{\rightleftarrows}} C_2H_2$$

$$3H_2 + N_2 \underset{\text{Catalizator (Fe, 1,3\% } Al_2O_3\text{, 1,6\% } K_2O)}{\overset{200 - 1000\ \text{atm},\ 500^\circ}{\rightleftarrows}} 2NH_3$$

Scanned with OKEN Scanner

● O_2: Oxidările (arderile) decurg energic în oxigen pur; în aer, presiunea parţială a oxigenului este mai mică şi o parte din căldură se consumă pentru încălzirea azotului:

Arderile vii decurg după atingerea temperaturii de aprindere şi sînt specifice unor nemetale şi metale:

$$\underset{\text{fosfor alb}}{4\,P} + 5\,O_2 \rightarrow 2P_2O_5 \qquad C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad S + O_2 \rightarrow SO_2$$

Arderile reprezintă o sursă de energie. Amestecurile aer (O_2) + + H_2 (hidrocarburi), reacţionează exploziv în fază gazoasă, prin iniţierea arderii, cu atomi sau radicali liberi produşi de o scînteie. Principiul este folosit în motoarele cu ardere internă.

Oxidările catalitice eterogene sînt arderi vii care se autoîntreţin. Exemple: oxidarea NH_3 la oxizi de azot, pe site de platină-rodiu şi a SO_2 la SO_3, pe pentoxid de vanadiu, V_2O_5.

Arderile lente au loc cu degajarea unei mari cantităţi de căldură dar în timp îndelungat. Exemple: ruginirea ferului în aer umed, oxidarea piritei la sulfat de fer, autoaprinderea depozitelor de cereale şi cărbuni şi arderile din organismele vii, esenţiale pentru viaţă, în prezenţa unor catalizatori organici sau enzime.

● **Hidrogenul şi oxigenul manifestă o afinitate reciprocă, în compuşi:**

● Hidrogen + Oxigen (din oxizi metalici) $\xrightarrow{\text{reducere}}$ Apă + Metal

● Oxigen + Hidrogen (din HCl, HBr, HI, în fază gazoasă şi în soluţie) $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ Apă + halogen molecular. Exemplu: $2\,HCl + 1/2\,O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$.

● **Hidrogenul şi oxigenul atomic:**

● Se obţin prin bombardare cu electroni în descărcări electrice în gaze rarefiate (1 mm Hg), fotoni (radiaţii cu λ sub 1900 Å) şi prin disociere termică (suflătorul Deville, cu flacără oxihidrică, 2600°—3000°C).

● În suflătorul Langmuir, H_2 se disociază în 2 H, în arcul electric a doi electrozi de wolfram. Datorită recombinării atomilor, se obţin, pe suprafaţa unor metale greu fuzibile, temperaturi de 4000°C.

Scanned with OKEN Scanner

● **Hidrogen în stare născîndă,** reducător, se obţine chiar în soluţia în care se face reducerea, din acizi ca HCl şi H_2SO_4 şi metale ca Zn:

$$2Fe(III)Cl_3 + 2\,HCl + Zn \rightarrow 2\,Fe(II)Cl_2 + ZnCl_2 + 2\,HCl$$

● **Hidrogenul atomic** se combină, la temperatura obişnuită şi la întuneric, cu halogenii, dînd hidracizi şi cu S, Te, P, As, Na şi K.

● **Oxigenul atomic** reacţionează slab cu hidrogenul şi normal cu hidracizii, CS_2 şi $CHCl_3$.

● **Biochimia oxigenului:**

Vieţuitoarele aerobe consumă oxigen şi degajă CO_2. Plantele verzi asimilează CO_2, folosind energia solară şi eliberează O_2. Oxigen se consumă şi la putrezirea materiei vii. Circulaţia oxigenului în natură poate fi schematizată astfel:

$$CO_2 \xrightarrow{h\nu} \text{materie vie} + O_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow ---$$

Oxigenul se leagă slab cu hemoglobina din sîngele vieţuitoarelor, dînd oxihemoglobina şi este eliberat la nivelul celulelor, pentru a participa la arderile vitale din organism.

● **Stările de oxidare:**

H: În **starea 1 —**; este ca anion nemetalic H^-, prezent în **compuşi ionici**. **Starea 0** este proprie stării elementare (H_2). În **starea 1+**, formează **compuşi covalenţi**. Formează şi **legături metalice**. Îi este specifică şi **legătura de hidrogen**.

O: Ioni O^{2-} există doar în reţele cristaline **(starea 2—)**. În toţi compuşii, atomul O este polarizat negativ; doar în compuşii cu fluorul este polarizat pozitiv. Alte stări de oxidare sînt: **0, 2+ şi 4+**.

4. METODE DE OBŢINERE

HIDROGENUL:

● **În laborator** se obţine prin reacţiile următoare:

● Acizi + Metale (situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor): $Zn + 2\,HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

Scanned with OKEN Scanner

● Hidrură de calciu („hidrolit") + apă: $CaH_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2\,H_2$.

● Reacţii de dislocuire: $2\,Na + 2\,H_2O \rightarrow 2\,NaOH + H_2$;

$3Fe$ (înroşit) $+ 4\,H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 2\,H_2$.

● **Industrial:**

● C (incandescent) $+ H_2O \rightarrow CO + H_2$ (gaz de apă)

$CO + H_2O \xrightarrow{\text{catalizator Fe}} CO_2 + H_2$ („convertirea CO la H_2")

● $CH_4 + H_2O$ (vapori) $\xrightarrow[900° - 1000°]{\text{catalizator Ni}} CO + 3H_2$ (reacţie endotermă)

$12CH_4 + 5H_2O + 5O_2 \xrightarrow[\text{încălzite extern}]{\text{în tuburi de oţel}} 29H_2 + 9CO + 3CO_2$ (reacţie exotermă)

Dacă în loc de O_2 pur se utilizează aer, iar CO_2 este îndepărtat prin dizolvare în apă rece, sub presiune, se obţine un amestec de H_2 şi N_2 utilizat la sinteza NH_3.

● Prin piroliza (descompunerea termică) în absenţa oxigenului, a hidrocarburilor gazoase, a fracţiunilor de petrol şi a cărbunelui, se obţin gaze de iluminat şi de cocserie, cu aproximativ 50% H_2.

● H_2 rezultă, la catod, la electroliza soluţiilor apoase de NaOH, NaCl şi H_2SO_4.

OXIGENUL:

● **În laborator:**

● Descompunerea termică a unor oxizi: Ag_2O (180°), HgO (500°), CuO (1200°) etc.:

$Ag_2O \rightarrow 2\,Ag + 1/2\,O_2$ $\quad 2PbO_2 \xrightarrow{600°} 2PbO + O_2$ $\quad 3MnO_2 \xrightarrow{500°} Mn_3O_4 + O_2$

● Descompunerea termică a unor săruri ale acizilor oxigenaţi:

$KClO_2 \rightarrow KCl + O_2$ $\quad 2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2\,KCl + 3\,O_2$ $\quad KClO_4 \rightarrow KCl + 2\,O_2$

$NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 + 1/2\,O_2$ $\quad 2\,KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$

● Reacţii pe cale umedă, la temperatura camerei:

KClO (apă de Javel) $\rightarrow KCl + 1/2\,O_2$ $\quad Na_2O_2$ (peroxid) $+ H_2O \rightarrow$

$\rightarrow 2NaOH + 1/2\,O_2$

Scanned with OKEN Scanner

„Oxilita" ($Na_2O_2 + K_2O + CuSO_4$) este folosită la recondiționarea aerului în submersibile.

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

- Reacții pe cale umedă, la cald:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5/2\ O_2$$

$$4CrO_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3O_2$$

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O$$

- Industrial:
- Întreaga cantitate de oxigen se obține prin distilarea fracționată a aerului lichid. Se depozitează și se transportă în tuburi de oțel, la 150—225 atm., sau în stare lichidă.
- O_2 rezultă, la anod, la electroliza soluțiilor apoase de NaOH și H_2SO_4 și a NaOH topit.

5. UTILIZĂRI

H_2 se utilizează la sinteza NH_3, HCl, benzinelor din cărbuni și gudroane la temperaturi înalte, la desulfurarea petrolurilor, la obținerea flăcării oxihidrice pentru tăierea și sudarea metalelor, la suflătorul Langmuir (4000°), drept combustibil nepoluant (produce 29 cal/g față de 11,5 cal/g ale benzinei) și combustibil pentru rachete (solid sau lichid).

O_2 este utilizat la oxidarea catalitică eterogenă a NH_3 la oxizi de azot în industria HNO_3, a SO_2 la SO_3 în industria H_2SO_4, la obținerea prin oxidare a multor compuși anorganici și organici, în industria siderurgică, pentru ridicarea temperaturii furnalelor cu aer îmbogățit cu oxigen (85% O_2), la suflătoare oxihidrice și oxiacetilenice pentru tăierea și sudura metalelor și în aparate de respirație cu rezervă de oxigen (aparate izolante), folosite de scafandri, pompieri și în medicină, la reanimări după operații chirurgicale sau în intoxicații cu substanțe nocive.

Scanned with OKEN Scanner

6. BIOCHIMIA H_2 și O_2

H_2 este un element constituent important al materiei organice și a celei vii. Nu este o otravă dar nu întreține viața.

O_2 este consumat de viețuitoarele aerobe, pentru a trăi. Organismele absorb oxigenul prin respirație și-l consumă în oxidări lente de sinteză a substanțelor necesare. Produșii de oxidare, CO_2 și H_2O, sînt eliminați.

7. OZONUL O_3

Este o formă alotropică, gazoasă, a oxigenului.

Structura moleculei O_3 este angulară, cu cele două legături O—O egale:

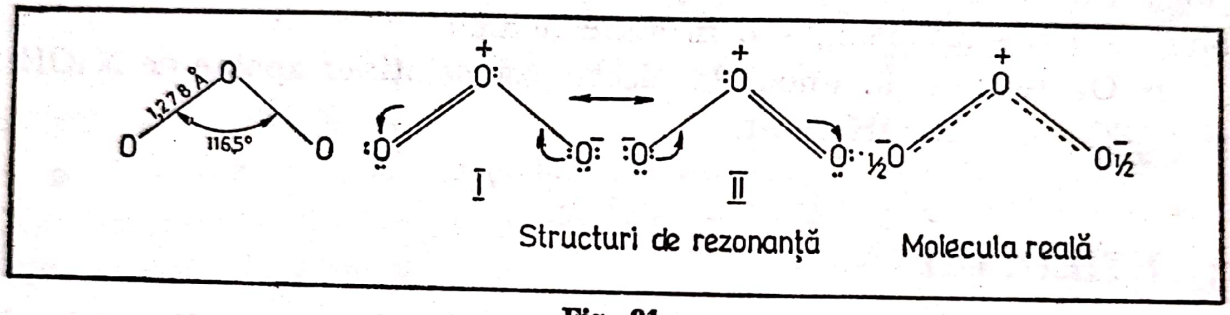


Fig. 81.

Cei doi electroni π sînt uniform distribuiți în cele două legături.

Starea naturală. Prezent în cantități infime (10^{-6} % vol.) în păturile superioare ale atmosferei, absoarbe radiațiile ucigătoare pentru lumea vie, împiedicîndu-le să ajungă pe pămînt, disociindu-se în atomi; prin recombinarea acestora rezultă căldură, ridicînd temperatura atmosferei. Se pare că la suprafața pămîntului nu există ozon, nici chiar în pădurile de conifere.

Metode de obținere. Reacția $3\,O_2 \rightarrow 2\,O_3$, $\Delta H = +33{,}9$ kcal/mol este endotermă. O_3 apare în orice proces în care apar atomi liberi de oxigen: $O_2 + \text{energie} \rightleftharpoons 2O$ $\quad 2O + 2O_2 \rightleftharpoons 2O_3$

Ozonizarea O_2 se realizează prin mijloace fizice și chimice. Primele constau din descărcări electrice în oxigen sau aer, folosind ozonizatoare, disocierea termică a O_2 la peste 1500° și formarea O_3 din O_2 și O, și iradierea cu radiații UV (spre exemplu în lămpi cu vapori

Scanned with OKEN Scanner

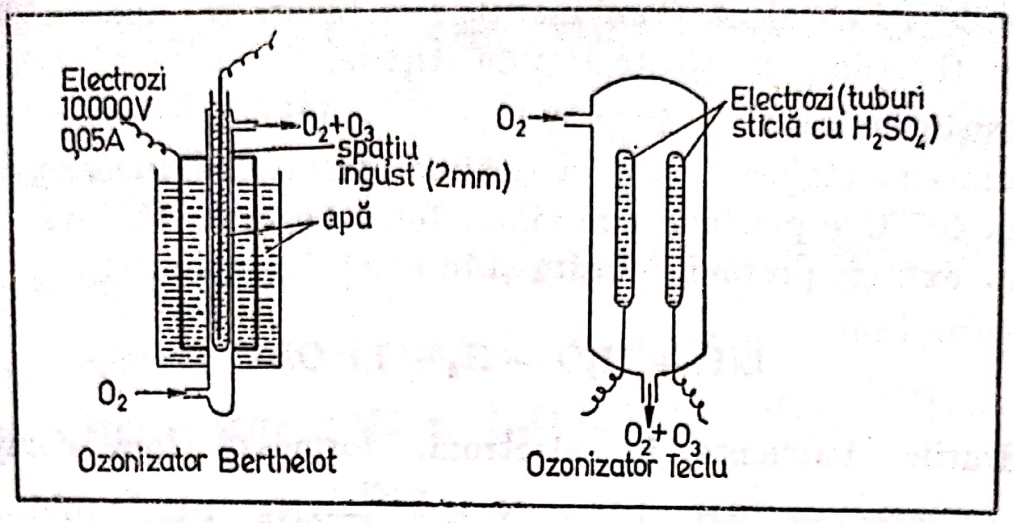


Fig. 82.

de Hg). O_3 rezultă şi în reacţii chimice în care se formează atomi liberi de oxigen, ca de ex., la oxidarea fosforului alb în aer, în reacţia F_2 cu H_2O, a $KMnO_4$ cu H_2SO_4 şi altele.

Proprietăţi fizice. Este un gaz, slab albastru, cu miros caracteristic, foarte toxic, solubil în unele lichide organice, cu p.f. $-112,5°C$ şi p.t. $-251,4°C$. Amestecurile de O_3 şi O_2 sînt explozibile.

Proprietăţi chimice. O_3 se descompune la O_2, cu degajare de căldură. Amestecul 90% O_2 + 10% O_3 este stabil pînă la 100°C, cînd se descompune, mai ales în prezenţa catalizatorilor (MnO_2, PbO_2). O_3 lichid sau solid explodează spontan. Este un oxidant mai puternic decît O_2. O hîrtie de filtru îmbibată în soluţie apoasă de IK şi amidon (hîrtie iodamidonată) se albăstreşte în prezenţa ozonului:

$$2KI + H_2O + O_3 \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$$

Ozonul reacţionează energic cu multe substanţe organice (alcool, eter etc.) aprinzîndu-le. Cu substanţele organice nesaturate formează ozonide. În ozon, cauciucul devine sfărîmicios. Dezodorizează şi dezinfectează aerul (spitale, săli) şi apa, distrugînd microorganismele.

8. COMBINAŢIILE HIDROGENULUI

Hidrogenul se combină cu toate elementele, în afară de gazele rare. El formează legături chimice, prin orbitalul 1s, ocupat de un electron în atomii liberi sau de doi electroni în ionii de hidrură şi în atomii de

hidrogen legaţi covalent. Combinaţiile sale binare se numesc hidruri care pot fi ionice, covalente şi interstiţiale.

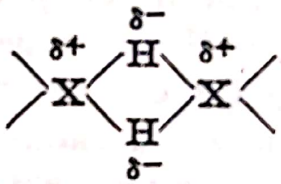
Hidrurile ionice, $Me^+ H^-$ şi $Me^{2+}2H^-$, se obţin din interacţiunea hidrogenului cu metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase, cu excepţia beriliului, la 400°C şi presiune mai mare. Ionul hidrură, $H:^-$ este o bază tare care extrage protoni, folosită şi în reacţiile organice:

$$LiH + H_2O \rightarrow H_2 + Li^+OH^-$$

Cu hidrurile deficiente în electroni, formează ioni complecşi: $(BH_3)_2$ (diboran) $\rightleftharpoons 2BH_3$ $BH_3 + NaH \xrightarrow[\text{neapos}]{\text{mediu}} Na^+[BH_4]^-$ (hidroborat)

Ionul H^- este şi un reducător puternic deoarece cedează uşor un electron; de exemplu, reduce sulfaţii şi H_2SO_4 la sulfuri şi H_2S. În aer se aprind uşor.

Hidrurile covalente deficiente în electroni, XH_3 şi BeH_2 există ca dimeri sau polimeri, în care moleculele simple sînt unite prin legături de trei centre, cu sarcina negativă polarizată la hidrogen:



Ele cedează uşor ionul H^- iar cu apa degajă H_2. Sînt reducători puternici. Se aprind în aer. În sărurile complexe ca $Na^+[BH_4]^-$, atomii centrali sînt în starea de oxidare 3+ iar liganzii, în starea 1—.

Hidrurile covalente ale elementelor din grupele IVa—VIIa sînt molecule bine definite, cu legături covalente, polarizate. Ele pot ceda protoni (ca acizii) sau pot accepta protoni (ca bazele), în funcţie de elementul din hidrură. Cele care posedă perechi de electroni neparticipanţi, leagă un proton de la un acid şi formează ioni complecşi (NH_4^+, H_3O^+, FH_2^+ etc.).

Bazicitatea hidrurilor scade, în perioade, cu creşterea sarcinii nucleare ($NH_3 > H_2O > HF$) şi în grupe, cu creşterea volumului

Scanned with OKEN Scanner

atomic ($NH_3 > PH_3 > AsH_3$). **Aciditatea** (tendința de a ceda un proton unei baze) crește cu numărul atomic Z:

Sarcina nucleară Z — C(6+) N(7+) O(8+) F(9+)

Tăria acidului — $CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$

Tăria bazei conjugate — $CH_3:^- > NH_2:^- > \ddot{H}\ddot{O}:^- > :\ddot{F}:^-$

În grupe, aciditatea crește cu sarcina nucleară și cu raza atomului:

$$HF < HCl < HBr < HI \quad \text{și} \quad H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te.$$

Acizii cedează protoni bazelor și se împart în hidracizi și acizi din trei sau mai multe elemente (nemetal, proton și oxigen sau sulf, azot, carbon etc.).

Diferența între natura chimică a hidrurilor apare în reacțiile de hidroliză, în care se degajă hidrogen, și în alte reacții, ca mai jos:

$$KH + HOH \rightarrow \underset{\text{(bază)}}{KOH} + H_2 \qquad \underset{\text{bază}}{AlH_3} + 3BH_3 \rightarrow \underset{\text{bortetrahidrură de Al}}{Al[BH_4]_3}$$

$$SiH_4 + 4HOH \rightarrow \underset{\text{acid}}{H_2SiO_4} + 5H_2 \qquad AlH_3 + KH \rightarrow \underset{\substack{\text{aluminiutetrahidrură} \\ \text{de K}}}{K[AlH_4]}$$

$$\underset{\text{bază}}{LiH} + \underset{\text{acid}}{BH_3} \rightarrow \underset{\text{bortetrahidrură}}{Li[BH_4]}$$

Hidrurile sînt **gaze** (HCl, H_3N etc.), **lichide** (H_2O, HF, HNO_3 etc.), sau **solide** (H_3PO_4, H_2SiO_3). Între molecule cu grupări F—H, O—H și N—H intervin **legături de hidrogen** care cresc p.t. și p.f; aceste substanțe sînt solvenți puternic ionizați. Legăturile de hidrogen interatomice $[F---H---F]^-$ din complecși ca $K[HF_2]$ sînt de trei ori mai puternice decît legăturile de hidrogen intermoleculare.

Hidrurile interstițiale conțin legături cu caracter metalic și se formează între hidrogen și elementele d (metale tranziționale). Astfel, paladiul dizolvă peste 700 volume de hidrogen, mărindu-și volumul cu 3,5%; în aceste condiții, hidrogenul se află la o presiune de 275 000 atm și este în stare metalică. Compoziția globală corespunde la Pd_2H. Hidrurile interstițiale au caracter metalic.

Scanned with OKEN Scanner

9. COMBINAȚIILE OXIGENULUI

Compușii elementelor cu oxigenul se numesc oxizi. Ei pot fi preparați direct, indirect (oxizii halogenilor) sau se găsesc în natură.

Oxizii binari. Toate elementele din grupele principale formează oxizi, în starea de oxidare maximă sau în stări de valență inferioare (cu excepția elementelor din grupele Ia, IIa, IIIa și a fluorului).

Caracterul covalent al legăturii $X—O$, crește în perioade și scade în grupe, cu numărul atomic. În consecință oxizii se clasifică în ionici, ionici-covalenți și covalenți.

● **Oxizii cu structuri ionice** sînt proprii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase cu excepția beriliului. Cu apa dau hidroxizi iar cu acizii, săruri:

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH \qquad 3CaO + P_2O_5 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$$

● **Oxizii cu structuri ionice-covalente** au o structură cristalină de tip ionic dar nu dau hidrați cu apa, ceea ce înseamnă că legătura chimică este parțial covalentă. Ei reacționează cu acizi și cu baze:

$$Al_2O_3 + 6HCl + 9H_2O \rightarrow 2Al(H_2O)_6\,Cl_3$$
$$Al_2O_3 + 6NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na_3Al(OH)_6$$

Rețelele cristaline ale acestor două clase de oxizi sînt alcătuite din subrețele compacte de ioni O^{2-} care închid goluri tetraedrice, în număr dublu față de golurile octaedrice, egale ca număr cu numărul anionilor O^{2-}. În aceste goluri sînt așezați cationii metalelor. Corindonul, α — Al_2O_3, are o rețea hexagonală, compactă, de ioni O^{2-}.

Oxizii cu structuri ionice-covalente sînt proprii beriliului, elementelor grupelor IIIa și IVa, bismutului și poloniului, cu excepția carbonului. Elementele perioadei 2, avînd raze atomice mici, au proprietăți asemănătoare cu ale elementelor din grupele următoare, din perioada 3, tinzînd să formeze covalențe. Acest fapt este denumit **relația diagonală.** Elementele cu număr atomic mai mare, din grupele IIIa—VIa, formează un **oxid corespunzător stării de oxidare maxime** și deci numărului grupei (SnO_2, PbO_2, Sb_2O_5) și **altul corespunzător unei stări mai joase cu două unități** (SnO, PbO, Sb_2O_3). Ultimii sînt mai stabili în cazul elementelor cu caracter metalic mai pronunțat (Pb, Sb, Bi).

Scanned with OKEN Scanner

Oxizii covalenţi sînt alcătuiţi din molecule covalente, bine definite (CO, CO_2, NO, N_2O_3, N_2O_5, Cl_2O, Cl_2O_7, SO_2, SO_3 etc.). Oxizii elementelor din perioada 2 (în afară de F_2O), conţin legături $\pi(pp)$. Unele elemente ca S, Se, P, As şi Sb, formează oxizi cu molecule definite şi molecule catenare, stratificate sau ciclice. Oxizii covalenţi reacţionează cu apa dînd oxiacizi.

Oxizii ternari sau oxisărurile, sînt compuşi dintr-un cation metalic şi un anion complex: $CaCO_3$, $MgSiO_3$ etc.

Oxizii micşti: reprezintă reţele de anioni O^{2-}, în ale căror goluri sînt distribuiţi doi cationi, legaţi parţial covalent de anionii de oxigen. Oxizi micşti sînt $FeTiO_3$ ($FeO.TiO_2$) — ilmenită —, $CaTiO_3$ ($CaO.TiO_2$) — perovskită —, $MgAl_2O_4$ ($MgO.Al_2O_3$) — spinelul etc. În ei, nu pot fi distinşi anionii complecşi TiO_3^{2-} etc.

10. APA (OXIDUL DE HIDROGEN), H_2O

Stare naturală. În natură, apa există în toate stările de agregare: vapori, lichidă şi gheaţă.

Atmosfera conţine cantităţi variabile de vapori de apă, ce depind de presiune şi temperatură. **Umiditatea maximă** este cantitatea maximă de vapori care poate exista, în condiţiile date; **umiditatea relativă** este raportul umidităţii existente, la cea maximă. Prin condensarea vaporilor, la atingerea presiunii de saturaţie, se formează **apa meteorică** (norî, ceaţă, ploi, zăpadă, rouă, brumă, chiciură). Aceasta dizolvă O_2, N_2, CO_2, NH_3, săruri de amoniu etc.

Hidrosfera (apa mărilor şi oceanelor) ocupă peste 70% din suprafaţa planetei iar gheţarii încă 10%. Dacă gheţarii s-ar topi, nivelul apelor hidrosferei ar creşte cu peste 80 m. Mările şi oceanele conţin, dizolvate, circa 35 g săruri/l din care 27 g este NaCl, restul fiind cationi metalici (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} etc.) şi anioni (ai halogenilor etc.).

Apa izvoarelor şi rîurilor provine din **apele freatice** subterane, acumulate pe straturi impermeabile (argilă), din apa meteorică. Străbătînd diverse roci, dizolvă substanţe şi este responsabilă de **fenomenele carstice** (stalactite, stalagmite, perdele de calcar) rezultate din descompunerea bicarbonatului de calciu:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceste ape au importanță hidrologică. Apele de munte au mai puține săruri dizolvate, iar cele ale rîurilor conțin circa 2 g/l, minerale, gaze etc.

Apele dure conțin cantități mari de bicarbonați și sulfați ai metalelor alcalino-pămîntoase, în special calciu. Ele nu fac spumă cu săpunul și depun cruste în cazanele cu aburi. Duritatea este temporară (dată de $Ca(HCO_3)_2$ și $Mg(HCO_3)_2$) și permanentă. Dedurizarea apei se face după filtrarea prin straturi de pietriș și nisip.

Poluarea rîurilor are o influență nocivă asupra lumii subacvatice.

Apele minerale sînt ape de izvor care au dizolvat substanțe solide sau gazoase, în cantități mari. Ele se clasifică în ape acide, carbonice, alcaline, sărate, iodurate, sulfuroase etc.

Apa pură se obține prin distilare simplă sau repetată și prin deionizare prin schimb ionic.

Proprietăți fizice. Unele proprietăți fizice ale apei definesc mărimi fizice fundamentale: unitatea de temperatură în scara Celsius, caloria și kilogramul. Proprietățile fizice ale apei prezintă anomalii cauzate de asocierea moleculelor prin legături de hidrogen.

În condiții normale, apa este un lichid, pe cînd hidrurile elementelor vecine (N, P, S, Cl și F) sînt gaze. Densitatea ei crește de la 0° la 4°C și apoi scade. Temperatura de solidificare scade cu creșterea presiunii, fapt important pentru viețuitoare; tot astfel se explică și alunecarea patinelor pe gheață.

Molecula H_2O este angulară, unghiul dintre legăturile O—H fiind de 104°5′. În stare de vapori moleculele H_2O sînt neasociate. Apa lichidă este compusă din fragmente de asociații moleculare tetraedrice; la 4°C, ordonarea, și deci densitatea, sînt mari. Rețeaua cristalină a gheții corespunde unei aranjări tetraedrice a moleculelor H_2O; tetraedrele sînt asamblate într-o rețea hexagonală.

Proprietăți chimice. Apa este cel mai important solvent din natură și tehnică. Dizolvă electroliți și-i ionizează și, în general, dizolvă orice substanță capabilă să dea legături de hidrogen. Multe reacții, printre care și cele biochimice, din organismele vii, au loc în mediu apos.

Dizolvarea în apă are loc prin hidratare; substanțele neionizate se hidratează formînd legături de hidrogen iar cele compuse din ioni, formînd legături ion-dipol.

Scanned with OKEN Scanner

Hidraţii sînt substanţe cristaline, solide, care conţin apă de cristalizare. Numai halogenurile cristalizează anhidre din apă. Moleculele de apă de cristalizare fac parte din reţeaua cristalină a hidraţilor. Prin eliminarea lor, reţeaua se distruge, cea a substanţei anhidre fiind complet diferită. Hidraţii sînt stabili în anumite domenii de temperatură. Substanţele care formează mai mulţi hidraţi au hidratul cel mai bogat în apă, stabil la o temperatură mai joasă, ca de exemplu:

$$CaCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{31^\circ} CaCl_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{47^\circ} CaCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow CaCl_2$$

Prin vidare se poate trece de la hidratul mai bogat în apă la cel mai sărac. Substanţele care pierd apa în atmosferă sînt efloreşcente iar cele care o absorb din atmosferă sînt higroscopice şi chiar delicvescente dacă se dizolvă în apa absorbită. Efloreşcente sînt $Na_2CO_3 . 10\,H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ etc., iar delicvescente $CaCl_2$ etc.

În reţeaua cristalină a hidraţilor, cationul este înconjurat de un număr de atomi de oxigen, corespunzător numărului de coordinaţie, care aparţin unor molecule de apă sau oxianionilor CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} etc. Moleculele de apă, care sînt cuadrupoli (doi poli pozitivi—atomii H — şi doi poli negativi — perechile de electroni neparticipanţi ai atomului O—), sînt orientate cu polii pozitivi spre anioni sau alte molecule H_2O şi cu cei negativi spre cationi. Unii hidraţi ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ etc.) au o structură similară cu a gheţii. Moleculele de apă se coordinează reciproc, tetraedric, formînd colivii (cluster) în care se distribuie cationii şi anionii.

Hidracizii, la temperaturi joase, formează hidraţi cristalini, a căror reţea cristalină este compusă din anioni A^- şi cationi H_3O^+, ca de exemplu, $HCl \cdot H_2O$.

Hidraţii gazelor se numesc clatraţi.

11. HIDROXIZII

Sînt compuşi care au o grupă hidroxil, OH^-, legată de atomul unui element. Legătura poate fi ionică sau covalentă şi determină proprietăţile şi structura hidroxizilor. Ionul OH^- este cea mai tare bază care poate exista în soluţii apoase.

Scanned with OKEN Scanner

Metode de obținere a hidroxizilor

● Metal cu potențial electrochimic mai mare decît al H + apă → → hidroxid:

$$2Na. + 2HOH \rightarrow 2Na^+ + 2HO^- + H_2\uparrow$$

● Oxid bazic + apă → hidroxid: $Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$

Oxizii nemetalelor, cu apa, dau hidroxizi acizi iar cei amfoteri nu reacționează.

● Hidroxizii greu solubili ai metalelor bi-, tri- și tetravalente sînt precipitați din soluții ale cationilor metalici, cu hidroxizi alcalini:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \qquad Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$$

● Unii hidroxizi se obțin prin hidroliza halogenurilor:

$$MgCl_2 + H_2O \rightarrow MgCl(OH) + HCl \qquad PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

Hidroxizii bazici sînt cei ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, cu excepția beriliului. Sînt substanțe albe, cristaline, higroscopice, ușor solubile în apă. Hidroxizii alcalini se volatilizează fără a pierde apă, după ce se topesc. Bazicitatea lor crește cu numărul atomic al metalului. Hidroxizii alcalino-pămîntoși și LiOH, prin încălzire, pierd apa și trec în oxizi. Solubilitatea și bazicitatea lor cresc cu numărul atomic. Ei cristalizează în rețele stratificate.

Hidroxizii amfoteri sînt cei ai beriliului, ai elementelor din grupa IIIa și IVa (cu excepția C și Si) și ai stibiului și bismutului. Se obțin prin precipitare cu hidroxizi alcalini sau amoniac. Precipitatele sînt amorfe, gelatinoase. În exces de ioni hidroxil formează hidroxianioni complecși ($[Al(OH)_4]^-$, $[Al(OH)_6]^{3-}$ etc.). Sînt baze slabe și hidrolizează ușor în apă. Nu dau săruri cu acizii slabi, deoarece în soluții apoase acestea hidrolizează imediat în hidroxizii și acizii respectivi

Unele metale tetra- și pentacovalente (Ge, Sn, Pb, Sb și Bi), în stările de oxidare maximă, dau hidroxizi de compoziție nedefinită, adică oxizi hidratați $MO_2 \cdot nH_2O$. Aceștia pierd continuu apa, trecînd în oxizi. Cu acizii dau săruri ($GeCl_4$ etc.) ușor hidrolizabile, uneori

Scanned with OKEN Scanner

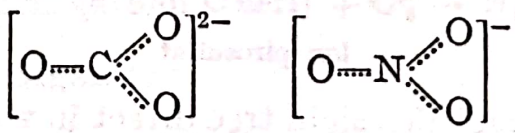
hidratate ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$ etc.) iar cu hidroxizii alcalini dau hidroxi-anioni ($Na_2[Sn(OH)_6]$ etc.). Prin topire cu oxizi metalici dau oxizi micşti (stanaţi, Mg_2SnO_4, plumbaţi, Ca_2PbO_4 etc.).

Oxi-hidroxizii sînt compuşi ai unor metale trivalente şi au o compoziţie intermediară între $M(OH)_3$ şi M_2O_3 (spre ex., AlO(OH) şi FeO(OH)).

Sărurile bazice sînt săruri ale metalelor polivalente, în care, în locul unor anioni, sînt ioni OH^-. Se formează, de obicei, atunci cînd oxidul metalic şi anionul sînt baze şi acizi slabi, ca de exemplu: carbonaţi bazici de plumb, $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ şi $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (ceruza), carbonaţi bazici de cupru, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (cocleala sau malachitul natural), $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (azuritul) etc.

Oxiacizii sînt compuşi ai nemetalelor, de tipul $X(OH)_n$ (hidroxizi) sau $O_mX(OH)_n$ (oxi-hidroxizi). Atomii de oxigen sînt legaţi covalent de atomul central X iar atomii de hidrogen, tot covalent, de cei de oxigen. Cedează uşor protoni bazelor, trecînd în oxianioni, $[XO_{m+n}]^{n-}$. După numărul de coordinaţie la atomul central, se disting trei clase de oxiacizi: cu N.C. egal cu 3, 4 şi 6.

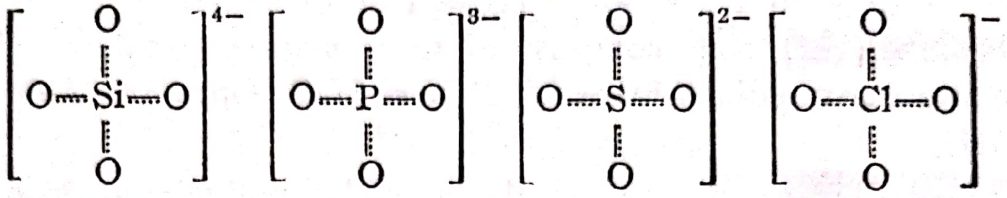
● Oxiacizii H_2CO_3 şi HNO_3 au în oxianionii CO_3^{2-} şi NO_3^-, N.C. = = 3 la atomul central, deoarece elementele C şi N formează duble legături π(pp). Aceşti oxianioni au structură plană şi simetrică (hibridizare sp^2):



● Oxiacizii elementelor din perioadele 3 şi 4, **în starea de oxidare maximă**, au N.C. = 4 la atomul central. Conform teoriei mecanic-cuantice, între atomul central şi oxigen sînt şi legături prin orbitali d. Între orbitalii hibridizaţi spd^2 ai atomului central şi orbitalii s şi p ai atomilor de oxigen, se realizează cîte o legătură σ şi cîte o legătură π(pd). Ultimele cresc în intensitate, paralel cu electronegativitatea atomului central: $SiO_4^{4-} < PO_4^{3-} < SO_4^{2-} < ClO_4^-$. Notînd cu linie

Scanned with OKEN Scanner

plină legăturile σ şi cu linie punctată legăturile π (pd), formulele structurale ale acestor patru oxianioni sînt:



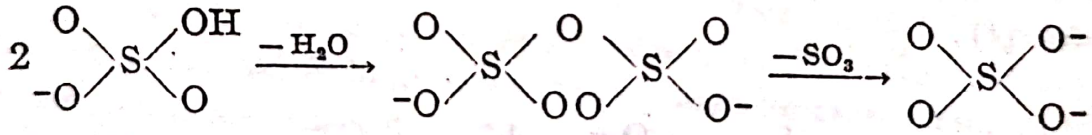
silicat fosfat sulfat perclorat

Elementele din perioadele 3, 4 şi 5 şi halogenii, formează şi oxianioni mai săraci în oxigen:

Starea de oxidare	4+	4+	5+	5+	5+	3+	1+
Ionul	SO_3^{2-}	SeO_3^{2-}	ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-	ClO_2^-	ClO^-
Denumirea	sulfit	selenit	clorat	bromat	iodat	clorit	hipoclorit

● Elementele perioadelor 5 şi 6 formează oxiacizi cu N.C. = 6 la atomul central, ca de exemplu: acidul teluric, $Te(OH)_6$ şi acidul periodic $OI(OH)_5$.

Sărurile acide provin din înlocuirea succesivă a protonilor din acizii poliprotici, cu cationi. În soluţie apoasă, formează acizi anionici (de ex., HSO_4^-), mai slabi decît cei neutri. Se obţin din sarea neutră şi acidul neutru sau prin neutralizarea parţială a ultimului. La încălzire se comportă ca în exemplul următor:



ion sulfat acid ion pirosulfat ion sulfat

Sărurile acide ale oxiacizilor slabi trec direct în starea neutră, eliberînd anhidrida şi apa.

Prin eliminarea apei, între două molecule de săruri acide, se obţin piro- şi poliacizi, ca de exemplu:

$(O_3S-O-SO_3)^{2-}$ $(O_3S-O-SO_2-O-SO_3)^{2-}$

ion pirosulfat (disulfat) ion trisulfat

Această tendinţă variază în ordinea:

$$Si(OH)_4 > OP(OH)_3 > O_2S(OH)_2 > O_3ClOH$$

12. APA OXIGENATĂ (PEROXIDUL DE HIDROGEN), H_2O_2

Metode de obţinere

- Din peroxizi metalici (Na_2O_2, BaO_2 etc.):

$$Na\cdot + \cdot\ddot{O} \equiv \ddot{O}\cdot + \cdot Na \rightarrow Na^+ \; {}^-:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}-\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}:{}^-Na^+ \text{ (peroxid de sodiu)}$$

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow[\text{apoasă)}]{\text{(soluţie}} Na_2SO_4 + H-\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}-\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}-H \rightarrow \text{distilare în vid}$$

- Din acid dipersulfuric:

$$\underset{\text{(soluţie 50\%)}}{2H_2SO_4} - 2e^- \xrightarrow[\text{electrozi Pt, 30°}]{\text{electroliză}} 2\,\underset{\text{acid anionic}}{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix} O\cdot \\ OH \end{matrix}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{acid dipersulfuric}}{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix} O-O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}} +$$

$$+ H_2O \xrightarrow[\text{la cald}]{\text{hidroliză}} 2H_2SO_4 + H-O-O-H \rightarrow \text{distilare în vid.}$$

- Prin hidrogenarea moleculei de oxigen (în flacără oxihidrică):

$$2H\cdot \text{ (atomi liberi)} + O_2 \rightarrow H_2O_2$$

- Prin oxidări organice:

$$\text{2-etil-antrahidrochinonă} + O_2 \rightarrow \text{2-etil-antrachinonă} + H_2O_2$$

- Din autooxidări: $R-H + O_2 \rightarrow R-O-O-H$ (hidroperoxid organic). În organismele vii, nişte enzime (oxidazele) catalizează transferul atomilor de hidrogen de la substanţe organice la molecule O_2, rezultînd H_2O_2.

- Unele metale, cu oxigenul, în prezenţa apei, formează H_2O_2:

$$Zn: + O_2 \rightarrow Zn^{2+} + {}^-O-O^- \xrightarrow{2H_2O} Zn(OH)_2 + H_2O_2$$

Scanned with OKEN Scanner

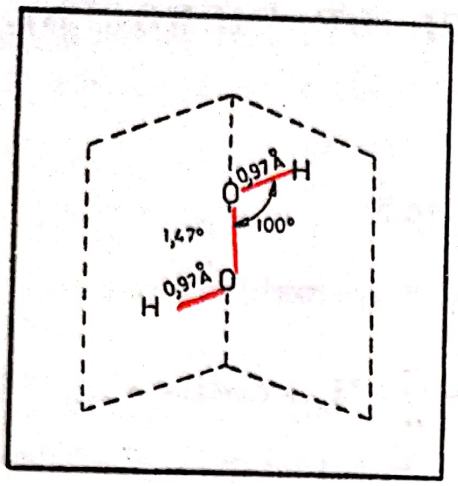


Fig. 83. — Structura moleculei H_2O_2

Structura moleculară. Molecula H_2O_2 nu este plană. În stare cristalină și lichidă, moleculele H_2O_2 sînt asociate prin legături de hidrogen.

Proprietăți fizice. H_2O_2 este un lichid incolor, mai vîscos și mai dens decît apa, mai solubil în eter decît în apă, cu p.f. 157,8°C și p.t. −1,7°C. Soluția apoasă de 30% H_2O_2 se numește perhidrol; el distilă H_2O_2, 100%.

Proprietăți chimice. În lipsa impurităților, H_2O_2 este stabil la rece și se descompune la cald (exploziv):

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2, \quad \Delta H = -23{,}5 \text{ kcal/mol}$$

Descompunerea este accelerată de alcalii (chiar din sticlă), de catalizatori heterogeni nespecifici (praf, impurități), de MnO_2 și de negrul de platină. Se păstrează în recipienți de polietilenă. În organism, o enzimă (catalaza), care conține fer legat complex de patru atomi de azot, descompune H_2O_2, pentru a o face inofensivă. Acizii fosforic, salicilic și uric inhibă descompunerea.

Energia legăturii —O—O— este mică fapt pentru care H_2O_2 este deosebit de reactiv. Este un oxidant ca în exemplele următoare:

$$2I^- + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

$$PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

Acizii HNO_2, H_2SO_3 și ionul Fe^{2+} sînt oxidați la HNO_3, H_2SO_4 și Fe^{3+}. Acidul cromic și soluțiile galbene de cromat și bicromat de potasiu sînt oxidate la peroxid de crom CrO_5, colorat albastru intens.

Servește ca dezinfectant extern (soluție 3%) și ca agent de decolorare în industria textilă, a blănurilor și în coafură.

Reduce oxidanții puternici, eliberînd oxigen, ca în exemplele de mai jos:

$$Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow 2Ag + H_2O + O_2$$

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2$$

Ultima reacție servește la dozarea H_2O_2.

Scanned with OKEN Scanner

Elementele grupei VIa

1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Element şi simbol	Oxigen, O	Sulf, S	Seleniu, Se	Telur, Te	Poloniu, Po
Număr atomic, Z	8	16	34	52	84
Greutate atomică, A	15,9994	32,064	78,96	127,60	[210]
Electroni de valenţă	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
Raze: atomică covalentă şi ionică, X^{2-}, (Å)	0,73/1,36	1,04/1,82	1,17/1,93	1,37/2,11	—
Afinitate pentru electroni, eV	1,47	2,07	1,7	2,2	—
Energie de ionizare, eV	13,614	10,357	9,75	9,01	8,43
Abundenţă, % atomice	58,0	0,03	10^{-5}	10^{-7}	$2\cdot10^{-15}$
Stări de oxidare	2−, (2+)	2−, 4+, 6+	2−, 4+, 6+	2−, 4+, 6+	2−, 4+, 6+
Caracteristici în stare elementară	gaz incolor, molecule O_2	solid, galben, molecule S_8	solid, roşu, molecule Se_8	cristale argintii, catene infinite, caracter metalic	aspect metalic, radioactiv
P.t. şi p.f., °C	−218,9/ −183	+119,2/ +444,6	220,2/ 668	452,0/ 1390	254/962

● Au şase electroni în stratul de valenţă dintre care doi neîmperechiaţi, în doi orbitali p.

● Oxigenul are moleculă biatomică; ceilalţi au molecule ciclice de opt atomi sau poliatomice catenare, a căror stabilitate, caracter metalic şi semiconductibilitate cresc în ordinea: S < Se < Te < Po. În stare de vapori au molecule biatomice. ● Manifestă alotropie. ● Electronegativitatea scade de la O la Po. ● Tendinţa de a forma anioni (legături ionice) este inversă celei de a forma covalenţe: $O^{2-} > S^{2-} > Se^{2-} > Te^{2-}$. Formează şi anioni diatomici: HO^-, HS^- etc. ● Covalenţa maximă este 6+, în afară de oxigen iar stabilitatea ei descreşte în ordinea: S > Se > Te. ● Oxigenul, în combinaţii,

Scanned with OKEN Scanner

apare în starea de oxidare 2⁻(excepție fluorurile). Spre deosebire de S, Se și Te, formează compuși cu vecinii din perioada 2, N și C, prin legături duble σ și π(pp) și cu omologii din grupă. ● Hidrurile, H_2X sînt gazoase, în afară de H_2O, slab acide și au stabilitățile termice ordonate astfel: $H_2O > H_2S > H_2Se > H_2Te$. ● S, Se și Te se pot lega coordinativ fiind donori de electroni. Pot fi și acceptori în special O, în oxiacizi. ● S și Se, în combinațiile cu O, utilizează și orbitali d și se înconjoară tetraedric cu patru atomi O; Te, octaedric, cu 6 atomi O, deoarece nu poate utiliza orbitali d. ● În unele combinații, sulful formează catene S—S și S—S—S.

2. STARE NATURALĂ

Sulful se găsește în stare elementară (zăcăminte la peste 150 m adîncime, în zone vulcanice ca Sicilia, Japonia, Mexic, Texas, Pucioasa —România), sub formă de minerale ca FeS_2 — pirita, $FeCuS_2$ — calcopirita, PbS — galena, ZnS — blenda, $CaSO_4.2H_2O$ — ghipsul, în gaze vulcanice (SO_2), în gaze naturale și cărbuni (H_2S și S) și în combinații organice. **Seleniul** însoțește sulful. **Telurul** a fost descoperit de Klaproth (1789) în Transilvania, ca minerale: $AuAgTe_4$ — silvanita și Ag_2Te — hesita. **Poloniul** (Radiul F) este radioactiv (descoperit de soții Curie, în 1898, într-o plechblendă).

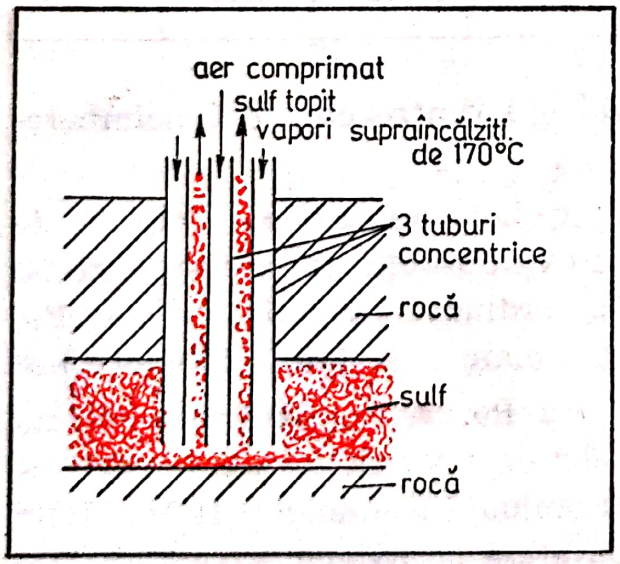


Fig. 85. — Procedeul Frasch

3. METODE DE OBȚINERE

Sulful elementar se extrage prin metodele: ● topire în cuptoare circulare (calcheroni), distilare în retorte de fontă și condensare (floare de sulf), pe pereți reci; ● procedeul Frasch (al son-

delor) și ● procedeul Claus, prin care H_2S din gaze naturale, de cocserie sau rafinărie se dizolvă în baze slabe care-l eliberează apoi la încălzire și se arde incomplet (pînă la S), pe un catalizator (bauxită), la 500°C.

Seleniul se depune în camerele de desprăfuire de la fabricarea H_2SO_4; cu H_2SO_4 este trecut în acizii selenios, H_2SeO_3 și selenic H_2SeO_4 iar din aceștia, cu SO_2 se eliberează seleniul roșu (S_∞). **Telurul** și **poloniul** se extrag din minereuri.

4. ALOTROPIE, POLIMORFISM ȘI PROPRIETĂȚI FIZICE

O, S și Se au forme alotrope. **Oxigenul** are ca forme alotrope O_2 și O_3. **Sulful** are următoarele forme polimorfe și alotrope:

$$S_8(S_\alpha) \underset{\text{modificare enantiotropă}}{\overset{95,5°}{\rightleftharpoons}} S_8(S_\beta) \rightleftharpoons S_n(S_\mu)$$

Sulf rombic — Sulf monoclinic — S_4 Sulf tetraatomic — Sulf macromolecular

Forme polimorfe, enantiotrope (reversibile) ale $S_8(S_\lambda)$ | Forme alotrope, în echilibru în sulful topit

● Sulful rombic: cristale galbene, friabile, neconductibile; miros caracteristic, solubil în CS_2. Încălzit rapid, se topește la 112°. Încălzit lent, la 95,5° trece în ● sulf monoclinic: stabil între 95,5° și p.t. 119,2°, cristalizat (ace lungi), în timp se retransformă în sulf α (pseudomorfism). S_α și S_β au rețele moleculare, covalente, din molecule ciclice a opt atomi dispuși cîte patru, în două plane paralele. ● Sulful plastic (amorf) rezultă prin turnarea în apă a sulfului topit (250°); translucid, elastic, parțial solubil în CS_2, macromolecular (catene lungi, elicoidale, S_n); în el coexistă formele S_α și S_μ. ● Sulful lichid, galben, transparent, fluid, imediat deasupra p.t., devine întunecat și vîscos către 200° și din nou clar și fluid între 250°—400°; p.f. 444,6°. ● Vaporii de sulf: la p.f., molecule S_8, apoi S_3 — S_{12} ciclice, S_2 la 850° și atomi liberi, S, la 2000°; ultimii, răciți în azot lichid, dau ● sulful purpuriu, cu molecule S_2. **Seleniul** are forme alotrope analoage cu sulful.

Scanned with OKEN Scanner

5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Sulful, în condiții normale, este mai puțin reactiv decît oxigenul. La temperaturi ridicate, se combină direct cu toate elementele (excepție N, Au, Pt și gazele rare). ● Reacția $S + H_2 \rightleftharpoons H_2S$ (300°) este lentă. ● Se combină exoterm cu halogenii. ● Arde cu flacără albăstruie în O_2 sau aer, dînd SO_2. ● Cu nemetalele, la temperaturi moderate, formează sulfuri covalente (CS_2) sau solide, cu rețele catenare (SiS_2). ● Datorită electronegativității mici, legăturile sale sînt parțial ionice, chiar cu metalele puternic electropozitive, covalente cu metalele cu 18 electroni în stratul de valență și semi-metalice cu elementele de tranziție. ● Se combină exoterm cu multe metale, prin aprindere (Fe + S). ● Formează macromolecule. ● Are proprietăți reducătoare asupra CO_2, HNO_3, H_2SO_4 etc.

Seleniul are caractere similare cu ale sulfului; **telurul** și **poloniul** au similitudini mai reduse cu sulful, manifestînd un vădit caracter metalic.

6. UTILIZĂRI

Sulful: la vulcanizarea cauciucului, la fabricarea H_2SO_4, fungicidelor, sulfurii de carbon, unor compuși organici (acceleratori de vulcanizare, agenți de flotație, coloranți, medicamente, antidăunători) și la praful de pușcă.

Sulful intră în compoziția proteinelor, a vitaminei B_1 etc. Prin fermentații sulfuroase, în adîncuri, se formează zăcămintele de petrol.

Seleniul: la celule fotoelectrice (filme sonore, televiziune etc.) și împreună cu **telurul** ca semiconductori. Sticla rubinie conține seleniu. **Poloniul** (izotopul ^{210}Po) este o sursă de particule α.

7. COMPUȘI HIDROGENAȚI

Stabilitatea compușilor H_2S, H_2Se și H_2Te descrește în ordinea scrierii. Compușii cu formula generală H_2S_n se numesc sulfani.

Hidrogenul sulfurat (acidul sulfhidric) se obține din sulfuri metalice și apă sau din reacția: $FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$. Este un gaz

Scanned with OKEN Scanner

cu miros de ouă clocite, toxic, cu moleculă angulară (90°), polară. Este instabil la cald şi deci reducător şi sulfurant. În aer arde dînd SO_2 şi H_2O sau în oxigen insuficient S şi H_2O. Reduce, în soluţii apoase, halogenii, sărurile ferice, cromaţii, permanganaţii şi acidul sulfuric, depunînd sulf, ca de exemplu:

$$H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + SO_2 + 2H_2O$$

Este sulfurant al metalelor şi reducător şi sulfurant al oxizilor metalici, ca de exemplu, $Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow 2FeS + S + 3H_2O$ (la rece). Este solubil în apă, ionizînd: $H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$ (ion hidrosulfură). În prezenţa bazelor tari se formează ionul sulfură:

$$HS^- + HO^- \rightleftharpoons S^{2-} + H_2O.$$

8. SULFURILE

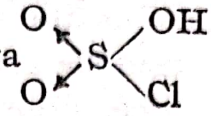
Se obţin prin • sinteză directă (metal + sulf), • reducerea sulfaţilor cu cărbune ($CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2$) sau • din H_2S şi baze. Se disting sulfuri acide sau hidrosulfuri (NaSH) şi neutre (Na_2S). Sulfurile alcaline şi de amoniu sînt solubile îu apă. Soluţia apoasă incoloră de NH_4SH este reactiv analitic. Unele sulfuri sînt colorate. Sulfurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase sînt ionice; celelalte sînt covalente. Primele, dizolvă sulf, dînd **polisulfuri** (Na_2S_n, CaS_n, $n = 2—7$). Acestea, introduse în HCl rece, separă **sulfani** (polisulfuri de hidrogen).

9. HALOGENURI ŞI OXIHALOGENURI

• Sulful se uneşte cu fluorul, clorul şi bromul dînd **halogenuri.** Hexafluorura, SF_6, este foarte stabilă deoarece toţi orbitalii d ai S sînt implicaţi în legături. Se cunosc şi SF_4, S_2F_2 etc. SCl_6 nu există deoarece atomii de clor, cu volum mare, nu încap în jurul sulfului.

• Înlocuirea unui oxidril din oxiacizii sulfului, cu un halogen, dă naştere unei **oxihalogenuri:** de tionil, SOF_2, $SOCl_2$ etc. (de la

Scanned with OKEN Scanner

H_2SO_3), de sulfuril, SO_2Cl_2 etc., tip acid halogeno-sulfonic, $HO-SO_2Cl$ (acid clorsulfonic) cu structura  , care hidrolizează în H_2SO_4 și HCl și altora.

10. OXIZII SULFULUI

Există și oxizi inferiori (S_2O, S_2O_2, S_2O_3 și SO), unii cu structuri polimere. Deosebit de importanți sînt bioxidul, SO_2 (N.O. + 4) și trioxidul, SO_3 (N.O. + 6).

SO_2 — anhidrida sulfuroasă. Reacția $S + O_2 \rightarrow SO_2$ ($\Delta H = -71$ kcal/mol) este foarte exotermă. Industrial se realizează prin combustia sulfului în arzătoare sau prin prăjirea sulfurilor metalice (pirită, blendă, galenă) în cuptoare verticale etajate sau, modern, în strat fluidizat. Din cenușă se extrag metalele neferoase. Reacțiile de prăjire a principalelor sulfuri sînt următoarele:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \qquad 2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$$

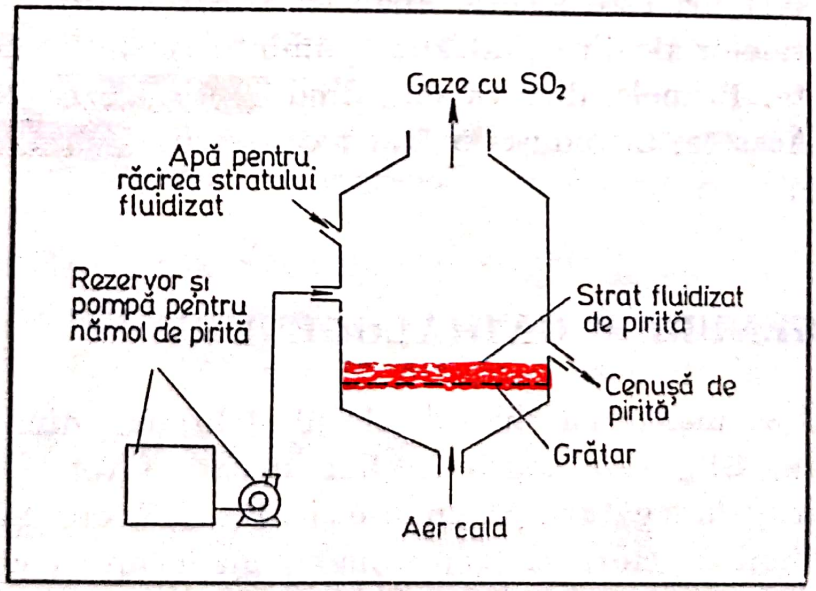


Fig. 86. — Schema procedeului Fluosolids de prăjire în strat fluidizat

Scanned with OKEN Scanner

● Bioxidul de sulf este un gaz incolor, cu miros înnecăcios, mai dens decît aerul, cu p.f. — 10° şi p.t. —75,4°, care se lichefiază prin comprimare şi se transportă în cilindri de oţel. Este solubil în apă. Este un solvent bun pentru multe substanţe. Molecula sa este diamagnetică şi polară, o legătură SO fiind π(pp):

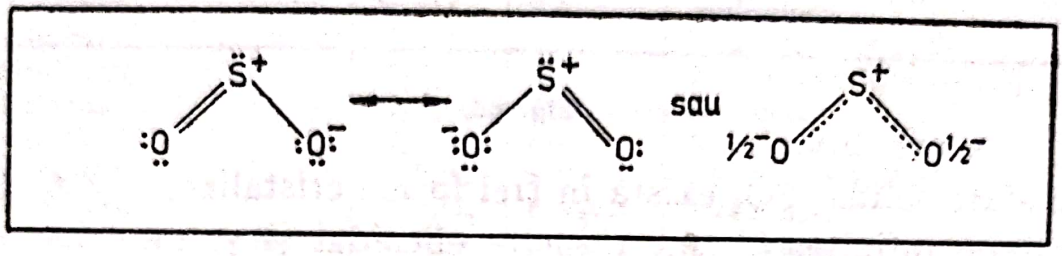


Fig. 87.

● Avînd o pereche de electroni neparticipanţi, dă reacţii de adiţie, de exemplu cu O_2, rezultînd SO_3. În prezenţa catalizatorului de V_2O_5, la 400° — 450°, din gaze cu 9% SO_2 de la prăjirea piritei, rezultă 97% SO_3. ● SO_2 este un reducător, decolorînd coloranţii organici şi reacţionînd cu oxidanţii tari şi cu halogenii:

$$SO_2 + 2HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + 2NO_2$$

$$SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO \qquad SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$$

● Este şi oxidant: $SO_2 + 3H_2 \rightarrow 2H_2O + H_2S$

$$SO_2 + 2C \rightarrow S + 2CO \text{ (la 800°)}$$

● Este anhidrida acidului sulfuros, H_2SO_3. Poluant foarte nociv, rezultă din arderea combustibililor, în cantităţi de mii de tone, în atmosfera oraşelor mari, trecînd în H_2SO_4 şi distrugînd materia vie.

● Utilizări: la fabricarea H_2SO_3 şi H_2SO_4, la decolorarea fibrelor textile şi a pastei de hîrtie, la tratarea pentru conservare a fructelor, vinurilor şi butoaielor, iar în stare lichidă ca dizolvant selectiv şi în frigotehnie.

SO_3 — anhidrida sulfurică. ● Industrial, se obţine prin oxidarea catalitică a SO_2, cu oxigen din aer, în procedeul prin contact. ● În stare de vapori, are molecule monomere. Molecula SO_3 este plană şi nepolară, datorită participării la legături π(pd) a unor orbitali p ai oxigenului, ocupaţi cu electroni neparticipanţi şi d ai sulfului. Se utilizează încă structuri limită cu atomi O neidentici:

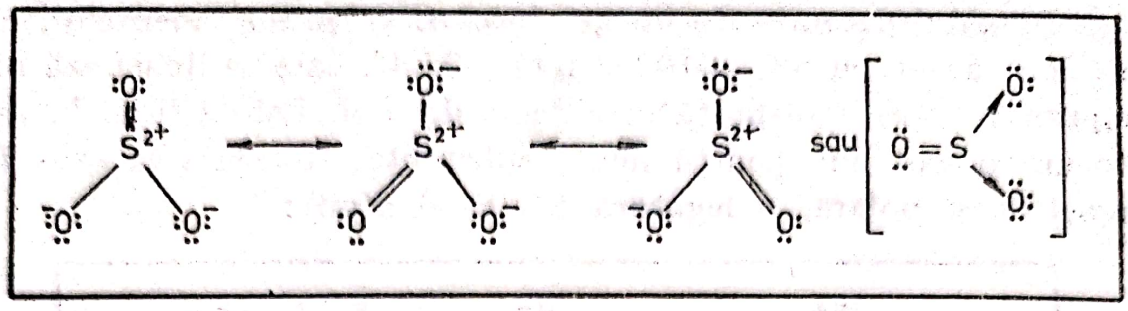


Fig. 88.

În stare solidă, SO_3 există în trei forme cristaline, α şi β, formate din catene infinite, $(SO_3)_n$, răsucite elicoidal şi γ, un trimer ciclic, $(SO_3)_3$, rezultate din asocierea unor grupe tetraedrice, SO_4, unite prin atomi de oxigen, comuni. SO_3 lichid (p.f. 44,6°) este un amestec de monomer şi trimer.

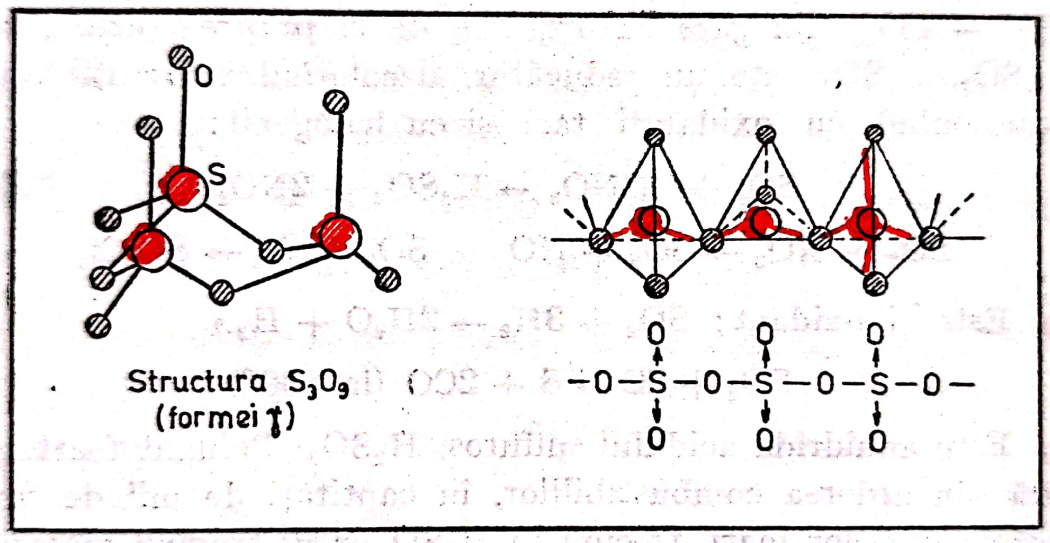


Fig. 89. —

● SO_3 este foarte reactiv. Dă reacţii de adiţie la dubla legătură. Cu apa formează acid sulfuric, H_2SO_4. Este un deshidratant energic, carbonizînd substanţele organice; produce arsuri grave pe piele. Este sufocant. Cu oxizii bazici formează sulfaţi: cu HCl, acid clorsulfonic ($ClSO_3H$); cu $SOCl_2$, clorura acidului pirosulfuric ($Cl_2S_2O_5$); cu hidrocarburile aromatice, acizi sulfonici (de ex., $C_6H_5—SO_3H$); cu molecule care au atomi O şi N cu electroni neparticipanţi (eteri, amine terţiare etc.), formează aducţi (compuşi coordinativi) (de ex., $O_3S:NR_3$). SO_3 este un oxidant.

Scanned with OKEN Scanner

11. OXIACIZII ȘI OXISĂRURILE

Denumire	Formulă	N.O. al S	Starea în care există
Acid sulfoxilic	H_2SO_2	2+	Sulfoxilaţi
Acid sulfuros	H_2SO_3	4+	Sulfiţi şi în soluţie
Acid disulfuros	$H_2S_2O_5$	4+	Di- (meta-, piro-) sulfiţi
Acid ditionos	$H_2S_2O_4$	4+	Ditioniţi
Acid sulfuric	H_2SO_4	6+	Acid, sulfaţi, bisulfaţi
Acid disulfuric	$H_2S_2O_7$	6+	Di- (piro-) sulfaţi
Acid tiosulfuric	$H_2S_2O_3$	6+ şi 2−	Tiosulfaţi
Acizi tionici ($n = 2 - 6$)	$H_2S_nO_6$	6+	Politionaţi
Acid monopersulfuric	H_2SO_5	6+	Acid
Acid dipersulfuric	$H_2S_2O_8$	6+	Acid, persulfaţi

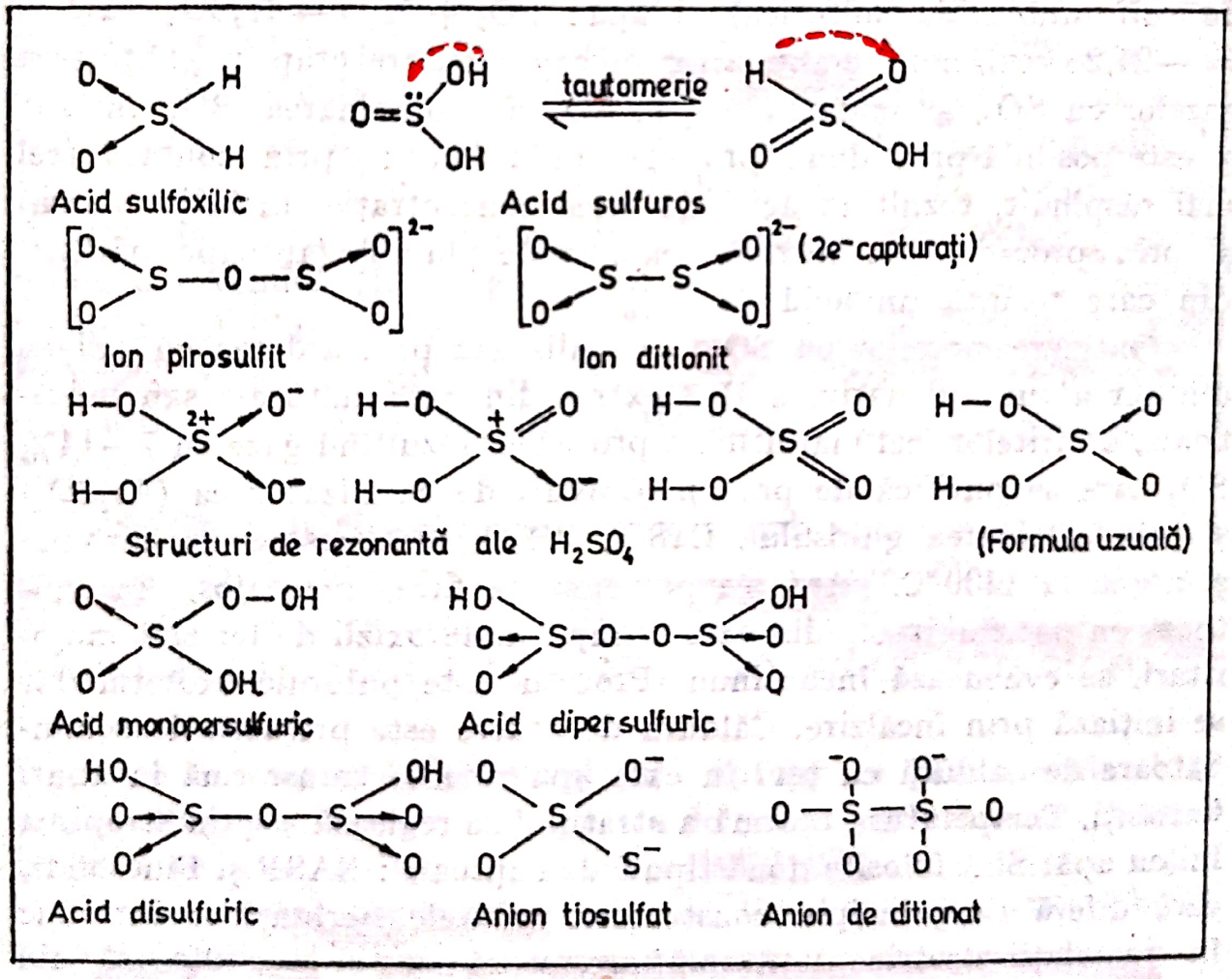


Fig. 90. — Formule structurale ale oxiacizilor sau anionilor lor.

Scanned with OKEN Scanner

Acizii cu atomul de sulf în starea de oxidare 2+ şi 4+ sînt reducători, ceilalţi au proprietăţi oxidante.

Acidul sulfuros se obţine din SO_2 şi H_2O. Este un acid slab şi diprotic, motiv pentru care disociază în ioni bisulfit, HSO_3^- şi sulfit, SO_3^{2-}, progresiv cu diluţia. H_2SO_3 şi **sulfiţii** sînt reducători energici, ca în reacţiile următoare:

$$MnO_2 + H_2SO_3 \rightarrow MnSO_4 + H_2O$$

$$Cl_2 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2Cl^- + SO_4^{2-} + 4H^+$$

Bisulfitul de calciu dizolvă sub presiune, la cald, lignina din lemn, pentru obţinerea celulozei. Clorura de tionil, $SOCl_2$ este folosită la prepararea clorurilor acizilor organici.

Acidul sulfuric se obţine prin reacţia energică dintre trioxidul de sulf (anhidrida sulfurică) şi apă: $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ ($\Delta H = -21{,}28$ kcal/mol). Fabricarea lui comportă trei etape: obţinerea gazelor cu SO_2, oxidarea SO_2 la SO_3 şi combinarea SO_3 cu apa şi este posibilă prin două procedee industriale: prin contact (cel mai răspîndit, rezultînd acizi de orice concentraţie, inclusiv oleum) şi prin procedeul cu nitroză (camere de plumb) (aproape părăsit) din care rezultă un acid de 78%.

Obţinerea gazelor cu SO_2 se realizează prin arderea cu oxigen din aer a sulfului nativ, a H_2S extras din gaze naturale sau industriale, a piritelor (cel mai utilizat procedeu, rezultînd gaze cu 7—14% SO_2 care se purifică de praf şi otrăvuri de catalizator ca $(As_2O_3)_2$) şi prin calcinarea ghipsului, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, în amestec cu cărbune şi argilă la 1400°C. Arderea piritelor se face, avantajos, în cuptoare cu pat fluidizat din care cenuşa, unde oxizii de fer sînt majoritari, se evacuează încontinuu. Procesul este puternic exoterm dar se iniţiază prin încălzire. Căldura de ardere este preluată de schimbătoare de căldură cu ţevi în care apa rece se transformă în aburi fierbinţi. Temperatura optimă a stratului se reglează şi prin stropirea lui cu apă. Sînt folosite două tipuri de cuptoare: BASF şi Fluosolids, care diferă ca principiu constructiv. Gazele fierbinţi se introduc în instalaţii electrice de desprăfuire, se răcesc şi se filtrează din nou, pentru a îndepărta As_2O_3. Gazele desprăfuite se trec printr-un

Scanned with OKEN Scanner

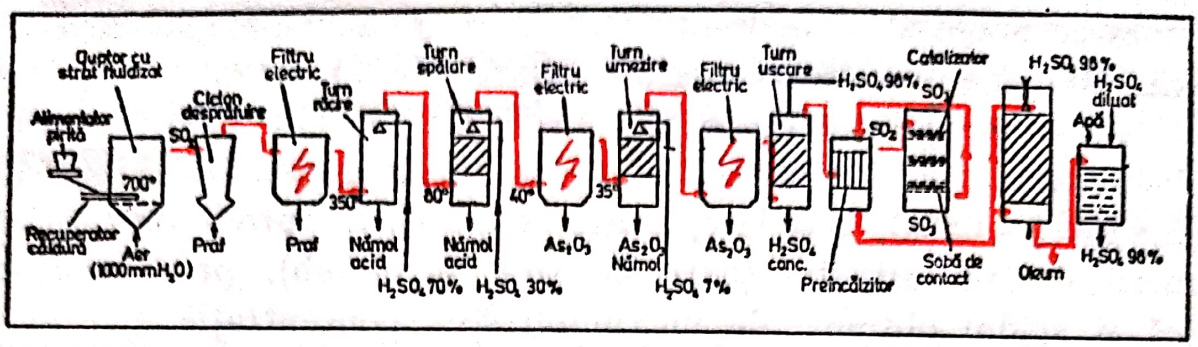


Fig. 91. — Schema instalației pentru fabricarea H_2SO_4 98%, cu arderea piritei în strat fluidizat, prin procedeul prin contact

turn de purificare, în contracurent cu o soluție de H_2SO_4 7% și apoi, printr-un turn de uscare, în contracurent cu H_2SO_4 concentrat. Gazele purificate și uscate sînt preîncălzite, în schimbătoare de căldură, pe seama gazelor fierbinți care ies din soba de contact și apoi intră în aceasta, pentru oxidarea SO_2 la SO_3. Oxidarea are loc la 500°, pe catalizator de pentoxid de vanadiu, activat cu oxizi alcalini, depus pe un suport inert, avînd forme variate (granule, cilindri etc.); catalizatorul mărește viteza de reacție. SO_3 rezultat este absorbit în H_2SO_4 concentrat, în turnuri de absorbție umplute cu inele ceramice (Raschig), pentru mărirea suprafeței de contact gaz-lichid. Acidul colectat la baza turnului este acid sulfuric fumans (oleum). Acesta se diluează după dorință. Procedeul prin contact este utilizat la Năvodari, Turnu-Măgurele, Valea-Călugărească și Baia-Mare.

Procedeul cu nitroză (camere de plumb sau turnuri) realizează oxidarea SO_2 la SO_3, cu ajutorul oxizilor de azot NO_2 și N_2O_3, cu oxigen din aer și cu apă, conform reacțiilor: $SO_2 + NO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NO$; $NO + 1/2\ O_2 \rightarrow NO_2$ $SO_2 + N_2O_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2NO$.

Oxidarea are loc în turnul Glover căptușit cu plăci de plumb și umplut cu gresie, în care, pe la partea de sus, se pulverizează o soluție de oxizi de azot în H_2SO_4, denumită nitroză. Componentul activ al nitrozei este acidul nitrozilsulfuric, $ONHSO_4$, care în turnul Glover se descompune astfel:

$$2\ ONHSO_4 + H_2O \rightleftharpoons 2H_2SO_4 + NO + NO_2$$

Nitroza se prepară la finele instalației, în turnul Gay-Lussac. Din turnul Glover se recoltează acid de turn (78%). Gazele (SO_2, oxizi de azot, aer etc.) intră în camerele de plumb ((10^3 m^3), în care se pulverizează apă și hipoazotidă (NO_2), obținîndu-se un acid de camere (~ 65%). Gazele epuizate trec apoi în turnul Gay-Lussac. Procedeul este costisitor (oxizi de azot și plumb), productivitatea mică și acidul obținut, de maximum 98% concentrație.

● H_2SO_4 pur (100%) este un lichid vîscos, incolor. Formează hidrații: $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ și $H_2SO_4 \cdot 3\,H_2O$ care cristalizează la 8,5°, —38° și respectiv, —27°. H_2SO_4 98,2% este un azeotrop. Căldura de dizolvare (hidratare a ionilor) este mare (20,4 kcal/mol), motiv pentru care H_2SO_4 se introduce lent în apă. Este un deshidratant puternic, extrăgînd H și O din substanțe, sub formă de apă. H_2SO_4 100% este slab disociat. În apă, disociază, progresiv cu diluția în ion bisulfat, HSO_4^- și sulfat, SO_4^{2-}. Este un acid tare. Ionul SO_4^{2-} este precipitat cantitativ de către ionul Ba^{2+}. Reacționează cu metalele situate în seria de activitate înaintea H, eliberînd hidrogen; cu celelalte metale reacționează doar H_2SO_4 concentrat, la cald, rezultînd sulfați și SO_2, fiind deci, în acest caz, un oxidant ($Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$). Este oxidant al unor nemetale: $H_2SO_4 + C \rightarrow SO_2 + CO + H_2O$. Deplasează acizii puternici (HF, HCl, $HClO_3$, $HClO_4$) din combinațiile lor, deoarece este stabil și oxidează HI și HBr la halogen elementar și chiar H_2S. Unele metale (ferul, plumbul) se pasivizează în H_2SO_4 (concentrat, respectiv diluat). Molecula H_2SO_4 corespunde unui tetraedru regulat cu atomul de sulf în centru și cei de oxigen, în vîrfuri.

● Utilizările H_2SO_4 (cel mai ieftin și utilizat acid): la fabricarea îngrășămintelor fosfatice, a sulfaților de Fe, Cu, NH_4 etc., a acizilor (HCl din cloruri, HNO_3 din nitrați, H_3PO_4 din apatită etc.) a produselor organice (coloranți, insecticide, uleiuri, explozive), la rafinarea petrolului, la acumulatori de plumb etc.

● **Sulfații** sînt neutri sau acizi (ai metalelor alcaline) și solubili în apă, în afară de cei de Ca, Ba, Sr, Pb și Ag. Cristalizează adesea ca hidrați. Alaunii reprezintă o clasă importantă de sulfați dubli. Ionul SO_4^{2-} este ligand în unii complecși.

Scanned with OKEN Scanner

Acidul tiosulfuric are un atom de sulf în starea de oxidare 6+ şi unul în 2—, este alb, stabil, cristalizat cu 5 H_2O şi se prepară prin fierberea soluţiei de sulfit şi sulf. În soluţie dizolvă săruri de argint (AgCl şi AgBr), fapt pentru care este utilizat, ca sare de sodiu, în fotografiere.

12. COMPUŞI AI SELENIULUI ŞI TELURULUI

Există compuşi asemănători cu ai sulfului: SeO_2, H_2SeO_3, H_2SeO_4, TeO_2, TeO_3, H_2TeO_3 etc. Compuşii seleniului sînt toxici.

Scanned with OKEN Scanner

Elementele grupei Va

1. CARACTERISTICI GENERALE

Element şi simbol	Azot, N	Fosfor, P	Arsen, As	Stibiu, Sb	Bismut, Bi
Număr atomic, Z	7	15	33	51	83
Greutate atomică, A	14,0067	30,9738	74,9216	121,75	208,98
Electroni de valenţă	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Raze: covalentă şi ionice X^{3-}, X^{5+}, (Å)	0,77/1,48/ 0,15	1,1/1,86/ 0,35	1,21/1,92/ 0,47	1,41/2,08/ 0,62	—/2,13/ 0,74
Rază metalică, (Å)	0,71	1,3	1,48	1,61	1,82
Energie de ionizare, eV	14,53	10,484	9,81	8,639	7,287
Abundenţă, % atomice	0,03	0,04	1.10^{-4}	5.10^{-6}	2.10^{-6}
Stări de oxidare	3—, 3+, 5+	3—, 3+, 5+	3—, 3+, 5+	3—, 3+, 5+	3—, 3+, 5+
Caracteristici în stare elementară (25 °C, 1 atm)	gaz, molecule N_2	solid, molecule P_4	solid, molecule As_4	solid, molecule Sb_4	solid, metal
P.t. şi p.f., °C	—210/ —195,8	44,1/ 287	817/633	630/1645	271/1560

● În stratul de valenţă au 5 electroni dar îşi manifestă covalenţa 5 numai cu elementele foarte electronegative (halogenii). ● Azotul (perioada 2) se deosebeşte de fosfor şi arsen (perioadele 3 şi 4); stibiul şi bismutul au un pronunţat caracter metalic. ● Azotul este un gaz cu molecule N_2. Fosforul, arsenul şi stibiul apar în forme alotrope dintre care una cu molecule covalente, tetraatomice, cu caracter nemetalic, a căror stabilitate descreşte în ordinea $P_4 > As_4 > Sb_4$. Alte forme (excepţie N) au caracter metalic. ● În hidruri, sînt în starea 3—; stabilitatea şi bazicitatea (tendinţa de a forma ioni „oniu", XH_4^+) acestora descreşte în ordinea: $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 > BiH_3$. ● Azotul apare în stări de oxidare pozitive, în combinaţii cu F şi O şi negative cu Cl etc., legîndu-se covalent.

Scanned with OKEN Scanner

Cu O, N şi C, azotul formează legături duble π(pp) dar combinaţiile corespunzătoare sînt mai nestabile decît cele ale P, As şi Sb, care utilizează şi orbitali d. Numerele de coordinaţie maxime, faţă de O şi halogeni sînt: N 3— şi 3—, P 4— şi 6—, As 4— şi 6— şi Sb 6— şi 6—. • În azoturi, fosfuri şi arseniuri metalice, există probabil anioni X^{3-}; Sb şi Bi dau aliaje. • Stabilitatea stării de oxidare superioare (5+) şi tăria acizilor se diminuează de la N la Bi. În stările de oxidare egală, caracterul electropozitiv (metalic) şi bazicitatea oxizilor creşte de la N la Bi (N_2O_3 şi P_4O_6 sînt anhidride acide, As_4O_6 şi Sb_4O_6 au caracter amfoter iar Bi_2O_3, bazic).

2. AZOTUL ŞI DERIVAŢII HIDROGENAŢI

Stare naturală: N_2, în atmosferă (21%), în sol şi în materii organice. Este un element biogen, alături de C, H, O, P, S etc.

Metode de obţinere: • eliminarea O_2 din aer, combinîndu-l cu un metal, carbon sau pirogalol, • distilarea fracţionată a aerului lichid (N_2, p.f. —196°), • descompunerea termică a NH_4NO_2 sau NaN_3, • oxidarea NH_3 pe CuO şi • în gazul de sinteză.

Proprietăţi fizice: azotul este un gaz incolor, inodor, insipid, mai uşor decît aerul, cu molecula diatomică cu 10 electroni în care cei doi atomi sînt uniţi printr-o legătură triplă (una σ şi două π):

:N⋮⋮N: sau $:N\overset{\sigma}{\underset{2\pi}{\equiv}}N:$

Proprietăţi chimice: la temperatura obişnuită, molecula N_2 este practic inertă. Prin ruperea triplei legături (disociere termică la 2000° — — 3000°, activare în cîmp electric sau pe catalizatori solizi realizează multe combinări: cu H_2 la 450° şi 300 — 1 000 atm, pe catalizatori, cu O_2 în arc electric (~ 3 000°), cu fosforul alb, cu metale foarte electropozitive (Ca, Ag, Mg) şi cu unele metale tranziţionale (Cr, Zr, V, Nb), la 700° — 900°C. Halogenurile şi majoritatea nitrurilor se obţin plecînd de la NH_3. Nitrurile sînt ionice (solide, conţin ionul N^{3-}, hidrolizează în hidroxizi şi NH_3, sînt ale metalelor foarte electropozitive ca Li, Na, K, Rb, Be şi Mg), covalente (AlN, BN, Si_3N_4) şi de inserţie (ale P, S, B, C etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Derivaţi hidrogenaţi: NH_3 — amoniacul, $NH_2—NH_2$ — hidrazina, NH_2OH — hidroxilamina şi HN_3 — acidul azothidric (azotura de hidrogen).

Amoniacul: • În natură există liber (din degradări animale) şi combinat (azotat, azotit etc.). • În laborator se obţine din săruri de amoniu şi NaOH, $CaCN_2$ şi H_2O, prin fierberea soluţiilor amoniacale. • În industrie, sinteza directă din elemente are loc conform reacţiei reversibile,

$$N_2 + 3H_2 \underset{\text{reacţie slab endotermă}}{\overset{\text{reacţie slab exotermă}}{\rightleftarrows}} 2\ NH_3$$

Conform principiului diminuării constrîngerii, ridicarea temperaturii defavorizează formarea NH_3 iar creşterea presiunii o favorizează deoarece volumul sistemului, în reacţia directă, se micşorează (1 vol. N_2 + 3 vol. H_2 → 2 vol. NH_3). Ultima concluzie, rezultă] şi din legea acţiunii maselor: $K_p = p^2_{NH_3}/p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}$. La echilibru, la o temperatură dată şi la presiunea totală P a sistemului, fracţia de NH_3 este x iar presiunile parţiale ale componenţilor sistemului sînt: $p_{NH_3} = xP$, $p_{N_2} = (1 - x)P/4$ şi $p_{H_2} = 3(1 - x)P/4$. Înlocuind aceste expresii în cea a legii acţiunii maselor, rezultă, $x/(1 - x)^2 = 3\sqrt{3K_p} \cdot P/16$, ceea ce înseamnă că proporţia de amoniac format creşte cu presiunea. La temperaturi mici, viteza de reacţie este mică. Ea se măreşte lucrînd pe un catalizator de Fe_3O_4 (de fapt Fe rezultat din reducerea Fe_3O_4 cu H_2), depus pe Al_2O_3, cu mici cantităţi de K_2O (promotor). Mecanismul catalizei: adsorbţia chimică a N_2 şi H_2 pe catalizator, reacţia şi desorbţia NH_3. În practica industrială se lucrează la 450° — 500° şi 300 — 1 000 atm, prin treceri repetate ale amestecului de sinteză peste catalizator, la o trecere obţinîndu-se 10—15% din NH_3 posibil.

O instalaţie industrială se compune din • pregătirea amestecului $3H_2 + N_2$ şi • sinteza amoniacului. Amestecul de sinteză se obţine din • gaz generator şi gaz de apă, rezultate din trecerea aerului şi aburului peste cărbune incandescent sau • din gaz metan, transformat la 1000°C, în tuburi de oţel şi în prezenţa unui catalizator de Ni, într-un amestec gazos (H_2O, CO, H_2 şi N_2) în care apoi, CO este „convertit" în hidrogen ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) iar CO_2

Scanned with OKEN Scanner

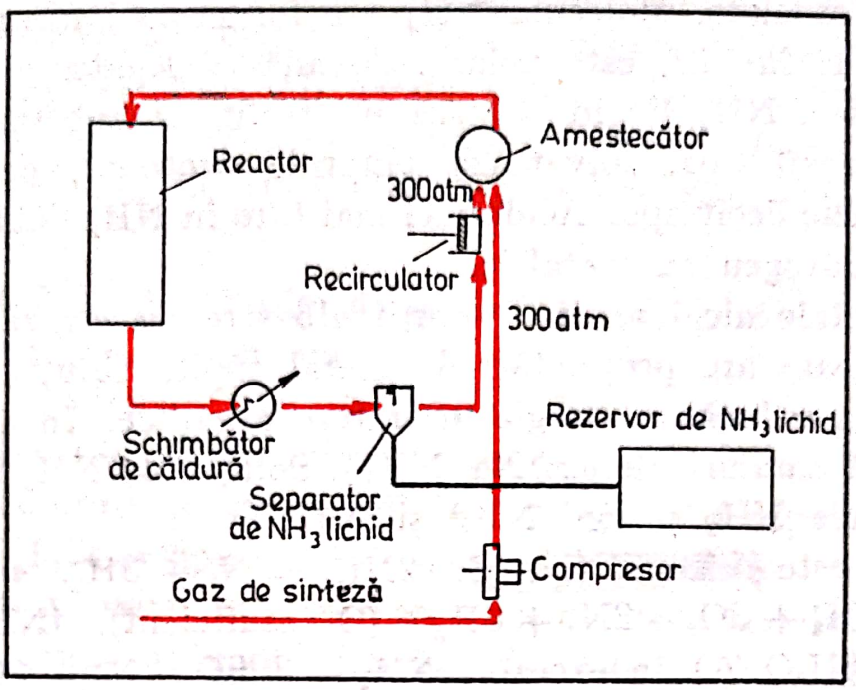


Fig. 92. — Schema simplificată a unei instalații de sinteză a NH_3

eliminat în apă, sub presiune și CO, într-o soluție amoniacală de clorură cuproasă. Proporția gazelor inițiale se potrivește astfel încît gazul de sinteză să conțină 25% vol. N_2 și 75% vol. H_2.

● Amestecul gazos se comprimă la presiunea necesară sintezei.

● **Sinteza** se realizează în reactoare înalte de cîțiva metri, cu diametrul de circa un metru în care catalizatorul, încălzit inițial cu o rezistență electrică, efectuează conversia la NH_3. Gazele rezultate sînt eliberate de NH_3 prin lichefierea acestuia în schimbătoare de căldură, după care se completează cu amestec proaspăt și se recirculă prin reactor.

● Amoniac se mai obține prin distilarea apelor amoniacale rezultate din cocserii și de la fabricarea gazului de iluminat.

● Amoniacul este un gaz incolor, înecăcios, mai ușor decît aerul, foarte solubil în apă (1176 l/l apă), lichefiabil la −33,35°, care se transportă în recipienți de oțel. În stare lichidă și solidă (p.t. −77,7°) are

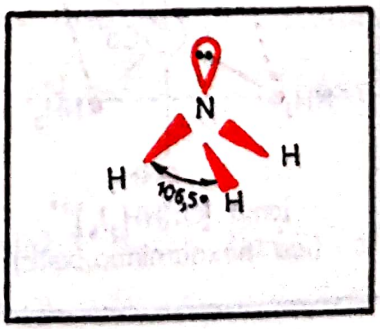


Fig. 93. — Molecula NH_3

moleculele asociate. Molecula NH_3 are forma unei piramide turtite, cu atomul N în vîrf, este polară, dovadă că legăturile N—H sînt parţial ionice. NH_3 lichid dizolvă electroliţi şi substanţe organice mai bine decît apa. Solvatează puternic protonul, deoarece NH_3 este mai bazic decît apa. Acidul cel mai tare în NH_3 lichid este NH_4^+, eliberînd hidrogen cu metalele.

Dizolvă metale alcaline dînd soluţii albastre cu o fază de culoarea bronzului, care are proprietăţi de metal topit. Soluţia albastră se utilizează ca reducător energic în sinteze organice. În aceste soluţii se formează amiduri (de ex., $Na^+NH_2^-$). Soluţia de NH_3 în apă, conţine molecule NH_3 şi ioni NH_4^+ şi OH^-.

● NH_3 este **instabil termic**: $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$. ● Este **reducător**: $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$ (O insuficient). $4NH_3 + 5\,O_2 \xrightarrow{Pt;} \rightarrow 4NO + 6H_2O$ (O în exces). $2NH_3 + 3CuO \rightarrow N_2 + 3Cu + 3H_2O$) (combustie catalitică).

● Este **nitrurant**: $4Fe + NH_3 \rightarrow Fe_4N + 3/2H_2$. ● Are şi **caracter acid** (NH_3 uscat, trecut peste metale alcaline şi alcalino-pămîntoase) dînd compuşi ca NNa_3 — nitrură (ionică), $NaNH_2$ — — amidură (ionică) şi $Ca = NH$ — imidură (ionică). ● **Cu halogenii** formează compuşi de tipul NCl_3 — clorura de azot, $NHCl_2$ — diclor-amina şi NH_2Cl — cloramina, lichide, instabile, care explodează la încălzire. ● NH_3 **îşi substituie hidrogenii** ca în acizii amido-, mono- şi trisulfonici (de ex., H_2NSO_3H) sau în sulfamidă (amida acidului amidomono-sulfonic), $O_2S(NH_2)_2$. ● Molecula NH_3 are un dublet de electroni neparticipanţi, cu care dă **reacţii de adiţie** cu acceptori de electroni, rezultînd, de exemplu, ionul NH_4^+, compusul H_3NBF_3 şi amminele de Cr, Co, Cu(II) etc.

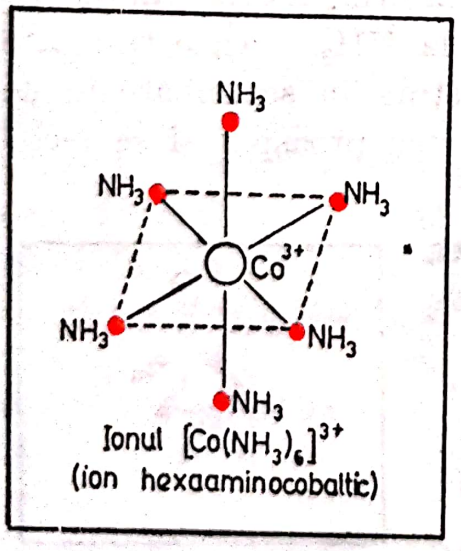


Fig. 94.

● NH_3 este o bază deoarece acceptă protonul iar soluţia sa apoasă este bazică, datorită reacţiei de disociere, $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$.

Săruri de amoniu. Ionul NH_4^+ are o structură tetraedrică, cu cele patru

legături N — H, echivalente. NH_3 gazos sau în soluție apoasă, reacționează cu acizii tari dînd săruri de amoniu, ca de exemplu: NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2CO_3$ și $NH_4OOC—NH_2$ (carbamatul de amoniu). Aceste săruri disociază termic (la o temperatură cu atît mai ridicată cu cît acidul este mai tare) și eliberează NH_3, cu bazele tari.

Utilizările NH_3 și sărurilor de amoniu: NH_3 gazos: la fabricarea HNO_3, a sărurilor de amoniu, a ureei, a sodei (procedeul Solvay) și a mătăsii artificiale. NH_3 lichid: ca îngrășămînt și la instalații frigorifice. Sărurile de amoniu: ca îngrășămînt agricol (în special azotatul și sulfatul), la explozibili (NH_4NO_3), ca decapant în lipirea metalelor (NH_4Cl = țipirig; HCl degajat la încălzire curăță suprafața metalelor de oxizi), în baterii electrice uscate și în industria textilă (NH_4Cl), ca „praf de copt" ($(NH_4)_2CO_3$, prin încălzire degajă CO_2 și NH_3 care umflă aluatul) și la ignifugarea lemnelor ($(NH_4)_2SO_4$).

Hidrazina, $H_2N—NH_2$, rezultă din reacțiile: $NH_3 + NaOCl \xrightarrow[\text{apă}]{\text{gelatină}}$ $\rightarrow NH_2Cl + NaOH$ și $NH_2Cl + NH_3 + NaOH \rightarrow H_2N—NH_2 + NaCl + H_2O$. De aici, cu H_2SO_4, se precipită sulfatul $(HN—NH)SO_4$ care încălzit într-o soluție concentrată de NaOH dă hidratul de hidrazină $H_2N—NH \cdot OH$ și care apoi, distilat pe NaOH solid, dă hidrazina, un lichid uleios cu p.f. 113,5°, higroscopic. Este o bază biacidă, reducătoare (în soluții apoase reduce ionii metalelor nobile la metale), utilizată în sinteze organice (medicamente, antidăunători) și drept combustibil pentru rachete (oxidantul fiind H_2O_2).

Acidul azothidric și azidele rezultă din reacții de tipul $NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3$ (azidă, nitrură) $+ H_2O$ și au cea mai lungă catenă de azot din chimia anorganică (3 atomi): $:N \equiv \overset{+}{N}—\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}—H$ sau $:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}=\overset{+}{N}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}—H$.

Hidroxilamina, H_2NOH, este o bază mai slabă decît NH_3. În soluție alcalină este un reducător puternic, utilizat în industria chimică organică.

Scanned with OKEN Scanner

3. OXIZII AZOTULUI

Azotul formează cinci oxizi. Se obţin dificil. Doar NO poate fi obţinut direct, la temperaturi ridicate.

Protoxidul de azot, N_2O, rezultă din descompunerea NH_4NO_3 uscat, la 170°. Este un gaz incolor, anhidrida acidului hipoazotos, HO—N = N—OH şi narcotic (gaz ilariant), utilizat la anestezii, în chirurgie (20% O_2 + 80% N_2O).

Oxidul de azot, NO, se poate obţine, nerentabil, în arc electric, din N_2 şi O_2, iar industrial provine din oxidarea NH_3 cu O_2, pe

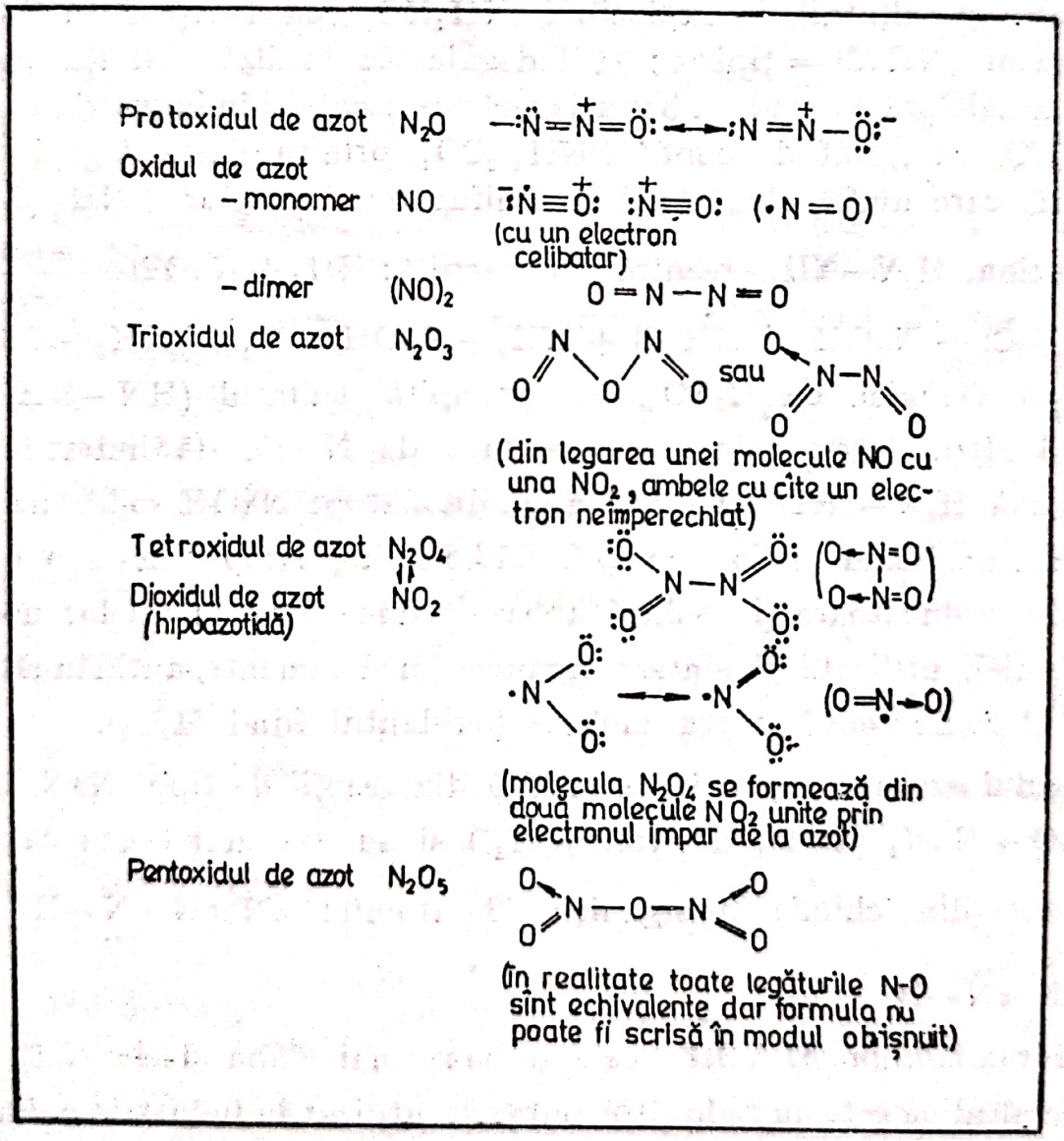


Fig. 95.

Scanned with OKEN Scanner

catalizator de sită de platină — rhodiu (10 : 1) :

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[\text{ardere}]{Pt\cdot Rh} 4NO + 6H_2O \text{ dar } 4NH_3 + 3O_2 \xrightarrow[\text{ardere}]{\text{fără catalizator}} 2N_2 + 6H_2O$$

Este un gaz greu condensabil (p.f. —151°), incolor, puțin solubil în apă (soluții neutre). Molecula sa este instabilă și inertă. La 1500° se descompune în elemente iar la 50° și presiuni înalte, se disproporționează : $3NO \rightleftharpoons N_2O + NO_2$. În stare gazoasă are molecule monomere ; în stare solidă și lichidă, deoarece NO are 11 electroni, se asociază, în dimeri $(NO)_2$. Cu oxigenul din aer se oxidează la hipoazotidă, NO_2. Cu ionii unor metale tranziționale, formează complecși (de ex., $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}SO_4^{2-}$).

Trioxidul de azot, N_2O_3. rezultă din cuplarea, la temperaturi joase, a unei molecule NO cu una NO_2, deoarece ambele au cîte un electron impar. Este anhidrida acidului azotos, HNO_2. Cu bazele formează azotiți.

Dioxidul de azot, NO_2, se obține din NO și O_2, sub 25°C. Are un număr impar de electroni, fapt pentru care dimerizează. Monomerul, NO_2, are culoare brun-roșcată iar dimerul, N_2O_4, este incolor. Este o anhidridă mixtă deoarece dă reacția $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$, dar în final rezultă numai HNO_3, prin reacția, $HNO_2 + NO_2 \rightarrow HNO_3 + NO$. Este un toxic pulmonar.

Pentoxidul de azot, N_2O_5, rezultă din reacția $2HNO_3 + P_2O_5 \rightarrow N_2O_5 + 2HPO_3$. La 30° se solidifică (cristale albe) și are molecula ionizată $NO_2^+ NO_3^-$ (NO_2^+ = ion nitroniu, NO_3^- = ion nitrat). Ionul nitroniu apare în reacții organice, formează săruri (de ex., $NO_2^+ ClO_4^-$ — perclorat de nitroniu) și are molecula liniară. N_2O_5 fierbe la 45° și în stare gazoasă are molecule $O_2N—O—NO_2$.

4. OXIACIZII AZOTULUI

Oxizii N_2O_3, N_2O_5 și N_2O_4 cu apa, dau soluții acide. Ceilalți oxizi nu reacționează cu apa dar pot corespunde, formal, unor oxiacizi.

Acidul azotic, HNO_3, corespunde oxidului N_2O_5 și este singurul care a putut fi izolat.

Scanned with OKEN Scanner

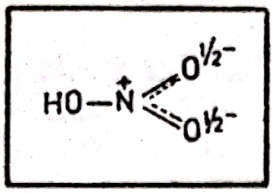


Fig. 96.

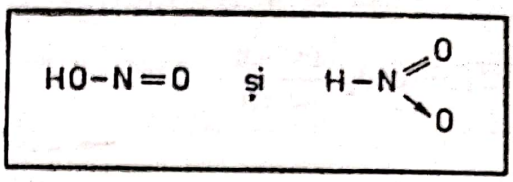


Fig. 97.

Cei doi atomi de oxigen, nelegaţi de H, sînt echivalenţi. Ionul NO_3^- este coplanar şi are forma unui triunghi echilateral, cu legăturile N—O, echivalente. Acidul azotos, HNO_2, corespunzător oxidului N_2O_3 există doar în soluţie. Ionul azotit NO_2^-, are o formă triunghiulară.

Acidul nitroxilic, corespunzător lui NO nu este cunoscut. Ionul nitroxilat, $(N_2O_4)^{4-}$, există în $Na_2N_2O_4$. Acidul hiponitros, $H_2N_2O_2$ a fost izolat şi îi corespunde ionul $(N_2O_2)^{2-}$.

Acidul azotos, HNO_2, se obţine din azotiţi şi H_2SO_4. Este reducător, faţă de oxidanţii energici şi oxidant faţă de reducătorii puternici:

$$2K\overset{7+}{M}nO_4 + 5H\overset{3+}{N}O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 5H\overset{5+}{N}O_3 + 2\overset{2+}{M}nSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O \text{ (reducător)}$$

$$2K\overset{1-}{I} + H_2SO_4 + 2HNO_2 \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O + 2NO + \overset{0}{I}_2$$

Cu bazele formează azotiţi. La cald, dă reacţia: $3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$

Acidul azotic, HNO_3, se obţine industrial din salpetru de Chile şi H_2SO_4 dar mai ales, prin oxidarea catalitică a amoniacului. Un amestec de aer şi amoniac (cu 7—12% NH_3), trecut peste o sită din sîrmă subţire de aliaj platină-rodiu (7—10% Rh), la o temperatură de 850° — 1000°C, se transformă în NO. Reacţia este rapidă (10^{-3} secunde) şi exotermă, menţinînd catalizatorul la incandescenţă. NO este apoi răcit, oxidat cu O_2 din aer, la NO_2, în turnuri de oxidare, după care NO_2, parţial polimerizat este trecut în turnuri de condensare, unde cu apa, formează HNO_3 50%: $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$ + căldură. $3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$. NO este reoxi-

dat şi reîncep reacţiile. Procedeele moderne utilizează oxigen în loc de aer, obţinîndu-se direct HNO_3 98%. Distilînd, la presiune redusă, HNO_3 40% peste H_2SO_4 concentrat (care reţine apa), se obţine de asemenea, HNO_3 98%. Randamentul de transformare a NH_3 în HNO_3 este de 98%.

Procesele industriale sînt compuse din două părţi: • oxidarea NH_3 şi • obţinerea HNO_3 prin absorbţia gazelor nitroase în apă. După cum decurg cele două etape, ambele la aceeaşi presiune sau la presiuni diferite, se disting • procese la presiunea atmosferică şi • procese la presiuni medii şi mari (1,5 — 9 atm.).

• **Mecanismul real al oxidării NH_3** nu este bine cunoscut; au fost doar emise cîteva ipoteze, cunoscute ca „teoria nitroxilului" (Andrussow), „teoria imidei" (Raschig, Zawadski şi alţii) şi „teoria hidroxilaminei" (Bodenstein), ultima corespunzînd cel mai bine realităţii. Fabrici de acid azotic sînt la Făgăraş, Oraşul-Victoria, Craiova, Piatra-Neamţ, Tîrgu-Mureş şi Turnu-Măgurele.

Proprietăţi: HNO_3 pur este un lichid incolor, care fierbe şi se descompune la 84,1°, se solidifică la —41,6° şi are densitatea de

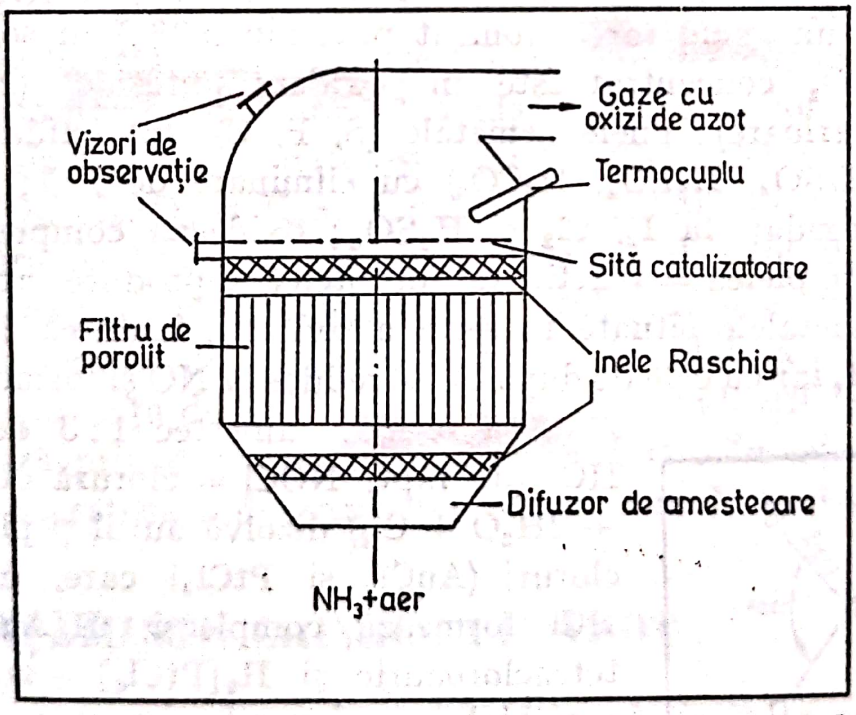


Fig. 98. — Schema unui arzător (oxidator sau aparat de contact) cu filtru de porolit, pentru oxidarea NH_3 la oxizi de azot, folosit în instalaţii care lucrează la presiunea atmosferică.

Scanned with OKEN Scanner

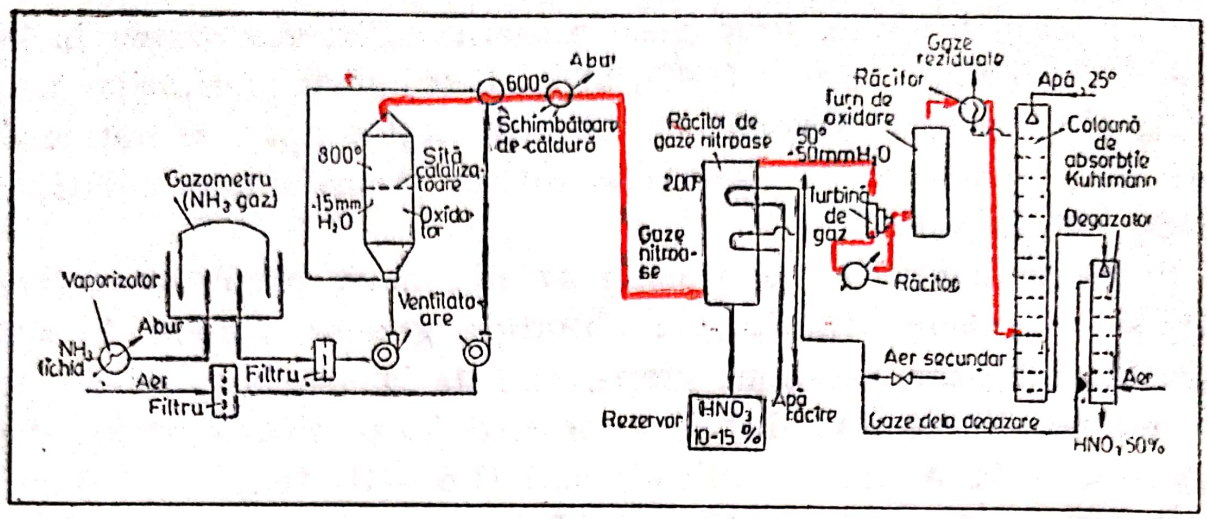


Fig. 99. — Schema de principiu a unei instalații de fabricare a acidului azotic diluat, la presiunea atmosferică

1,52 g/cm³. HNO_3 98% este denumit acid azotic fumans. Sub acțiunea luminii se îngălbenește datorită eliberării NO_2. Mult utilizat este acidul concentrat ($d = 1{,}42$) corespunzător azeotropului cu 69,9% HNO_3 și p.f. 121,8°. Soluțiile concentrate fumegă în aer. ● Molecula HNO_3 este plană, cu legăturile N—O identice, monomeră în stare gazoasă și asociată prin legături de hidrogen, în celelalte stări.

● Este un **acid tare**, ionizat puternic (93%) în soluții apoase 0,1m. HNO_3 concentrat este un **oxidant puternic** (N(5+) trece în stări inferioare): unele nemetale (S, P, C) sînt oxidate la starea maximă (H_2SO_4, H_3PO_4, H_2CO_3) cu eliminare de NO; HI, HCl și H_2S sînt oxidați la I_2, Cl_2 și H_2SO_4; oxidează compușii organici (îngălbenește pielea = reacția xantoproteică și produce arsuri grave).

● Cu metalele situate în seria activității, înaintea H, formează azotați și H_2 iar cu cele de după H, se reduce la NO și formează azotați.

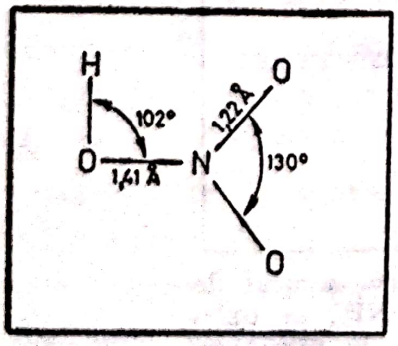


Fig. 100.

● **Apa regală**, amestec 1 : 3 de HNO_3 și HCl (de fapt, NOCl = clorură de nitrozil + $+ 2H_2O + Cl_2$) dizolvă aurul și platina, dînd cloruri ($AuCl_3$ și $PtCl_4$) care, în exces de HCl formează complecși, $H[AuCl_4]$ — acid tetracloroauric și $H_2[PtCl_6]$ — acid hexacloroplatinic.

● Metalele cu potențiale de oxidare mari (Fe, Al, Cr) **se pasivizează** în HNO_3 con-

Scanned with OKEN Scanner

centrat și devin rezistente și la HNO_3 diluat fapt pentru care acesta se păstrează și transportă în recipienți de aluminiu sau oțel.

● Utilizările HNO_3 (produs important al industriei chimice, de mare tonaj): la fabricarea NH_4NO_3, îngrășământ agricol (cantități uriașe), a H_2SO_4 prin metoda camerelor de plumb, a acidului fosforic, a explozibililor (nitroglicerină = triazotat de glicerină, acid picric etc.), a unor coloranți și medicamente, a celofibrei, în zincografie (gravarea plăcilor de zinc) și în alte domenii.

5. AZOTAȚII

● Azotații de Na, K și Ca se găsesc în natură, rezultați din deșeuri organice, sub acțiunea unor bacterii (de ex., $NaNO_3$ — salpetrul de Chile). ● Azotații metalelor alcaline, alcalino-pământoase și de amoniu, se obțin prin neutralizarea hidroxizilor cu acid azotic; cei ai metalelor grele, din acid azotic și metale. ● Toți azotații sînt solubili în apă. Soluțiile lor nu au proprietăți oxidante. Deshidratați, sînt oxidanți energici. Pulberea neagră (praful de pușcă, vechi) era un amestec de 75% $NaNO_3$ (salpetru), 15% cărbune de lemn și 10% sulf. Explozia se inițiia prin lovirea unei capse de fulminat de mercur care declanșa o reacție instantanee, violentă, de oxidare a nemetalelor, cu oxigenul din azotat. Fumul alb se datorește gazelor (CO_2, CO și N_2) și compușilor K_2CO_3, K_2SO_4 și K_2S. Temperatura (2400°) și volumul mare al gazelor, provoacă puternicele efecte mecanice ale exploziei. Pulberea fără fum și explozivii organici, conțin oxidantul și atomii oxidanți, în aceeași moleculă. Un kilogram de nitrat de celuloză dă, la ardere, 750 litri de gaz, față de 240 l, ai pulberii negre. Pulberile și explozivii se stabilizează prin depunere pe materiale inerte. În mine și cariere se folosesc amestecuri de explozivi organici cu NH_4NO_3.

6. ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE CU AZOT

Plantele consumă, din sol, mai mult azot decît se acumulează, în mod natural în el. Diferența trebuie completată cu azotați minerali sau animali, ca și cea de fosfor și de potasiu, cu fosfați solubili.

Scanned with OKEN Scanner

Îngrăşămintele artificiale sînt următoarele: • azotatul de amoniu NH_4NO_3 (33,5% N_2, granulat şi ambalat în saci impermeabili, deoarece este delicvescent şi uneori pudrat cu $CaCO_3$, numindu-se nitrocalcar), • azotatul de sodiu, $NaNO_3$ (16,4% N_2, natural sau sintetic, utilizat la soluri acide (cernoziom)), • de potasiu, KNO_3 (în legumicultură şi horticultură), • de calciu, $Ca(NO_3)_2$ (salpetru de Norvegia, îngrăşământ universal), • sulfatul de amoniu $(NH_4)_2SO_4$ (cel mai răspîndit, neaglomerabil, nehigroscopic şi neexploziv), • carbonatul acid de amoniu, NH_4HCO_3 (la porumb, cartofi etc.), • ape amoniacale, • cianamida de calciu, $CaCN_2$ (îngrăşământ şi ierbicid) şi • ureea, $CO(NH_2)_2$ (46,6% N_2), îngrăşământ valoros, solubil în apă şi care nu modifică pH-ul solului).

7. BIOCHIMIA AZOTULUI

Azotul este esenţial pentru viaţă făcînd parte din diverse substanţe constituente ale fiinţelor vii, printre care proteinele şi acizii nucleici. În natură se disting două circuite ale azotului. Azotul ajunge în sol sub formă de compuşi rezultaţi din fenomene meteorologice sau fixat de bacterii fixatoare de pe rădăcinile leguminoaselor. Bacteriile de desaminare îl transformă în azot anorganic. Asupra acestuia acţionează bacterii denitrifiante (transformă NH_3 în N_2 care pleacă în atmosferă) şi nitrifiante (Nitrosomonas care oxidează NH_3 la HNO_2 şi Nitrobacter, care oxidează HNO_2 la HNO_3).

8. FOSFORUL

În natură se găseşte numai sub formă de ion fosfat, PO_4^{3-}, ca apatită $Ca_5[(PO_4)_3F]$ (cu reţea ionică din Ca^{2+}, PO_4^{3-} şi F^-) şi fosforite, amestecuri de hidroxil-apatită, $Ca_5[(PO_4)_3OH]$ şi carbonat-apatită, $Ca_{10}[(PO_4)_6CO_3](H_2O)$. Sînt importante pentru lumea vegetală. Se găsesc în sol, arareori în zăcăminte (Tunis, Maroc, peninsula Kola) şi în oasele vertebratelor.

Obţinere, forme alotrope şi proprietăţi. Fosforul are mai multe forme alotrope care se transformă, una în alta, monotrop. Cea mai

Scanned with OKEN Scanner

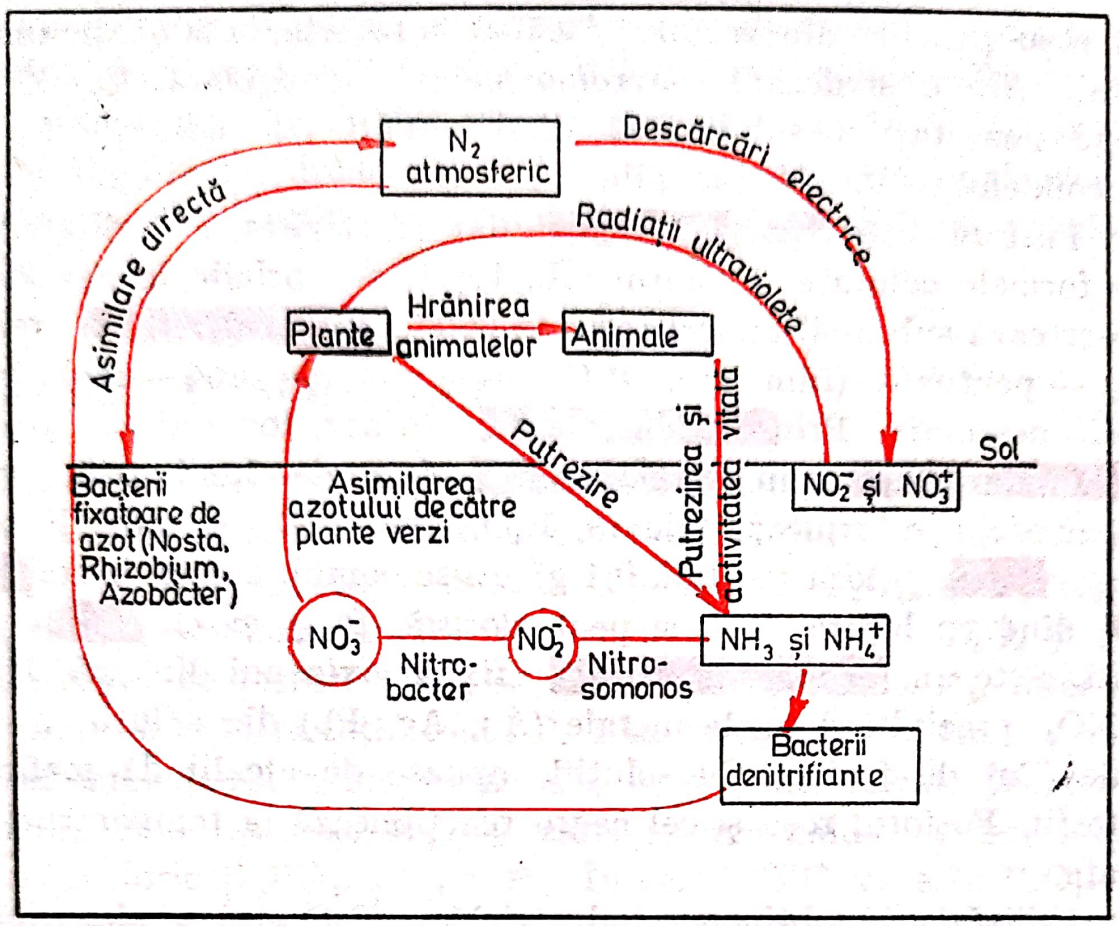


Fig. 101. — Circuitul azotului în natură

stabilă formă este fosforul negru. ● În fază de vapori există molecule P_4. ● Fosforul alb este cel mai reactiv, cristalizat, transparent, de consistența cerii, se taie sub apă pentru a nu se aprinde, are p.t. 44° rezultînd un lichid incolor și p.f. 287°, putînd fi distilat la 100°. Vaporii au miros de usturoi. Este solubil în CS_2 și insolubil în apă și alcool. Este format din molecule P_4, tetraedrice, cu atomi legați covalent, unite în rețele cubice prin forțe van der Waals.

● **Fosforul molecular, P_2,** se obține din P_4, la peste 800°. ● **Fosforul negru** rezultă din cel alb, la 200° și 12 000 atm. și este alcătuit din macromolecule plane, unite cîte două, prin covalențe. ● **Fos-**

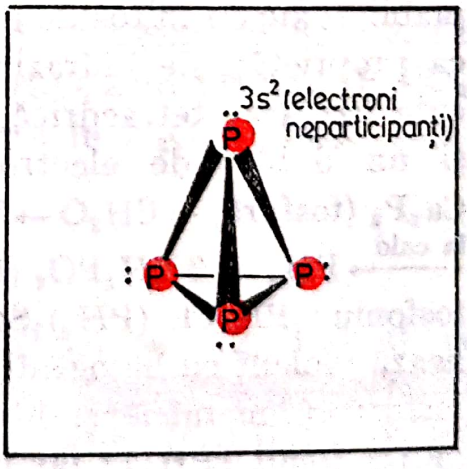


Fig. 102. — Molecula P_4

forul roşu provine din cel alb, încălzit în retorte, la 300°, în absenţa aerului. Are o structură macromoleculară, neregulată. La 600° se topeşte neunitar şi sublimează dînd vapori cu molecule P_4 care prin condensare dau fosfor alb.

● Fosforul este foarte reactiv dar reactivitatea se diminuează către formele colorate. Fosforul alb, topit, se aprinde în aer la 60° (se păstrează sub apă) iar cel roşu, la 260°. Din arderea vie rezultă P_4O_{10} — pentoxid (fum alb, P_4O_{10} + vapori de apă → acid metafosforic nevolatil). Prin oxidare lentă, în aer, fosforul alb produce chimioluminiscenţă sau fosforescenţă (energie luminoasă, verde în întuneric); se formează trioxid, P_4O_6, apoi P_4O_{10} şi ozon. Fosforul alb este toxic (doza mortală 0,1 g). El se combină energic cu halogenii dînd triclorură, PCl_3 şi pentaclorură, PCl_5 şi cu sulful dînd sulfuri. Este un reducător energic, fixînd oxigenul din apă, H_2SO_4 şi HNO_3, precipitînd unele metale (Au, Ag, Pb) din soluţii. Cu alte metale (Cu) dă fosfuri. Cu soluţiile apoase de alcalii dă fosfină şi hipofosfit. Fosforul roşu şi cel negru reacţionează la temperaturi mai ridicate.

● **Utilizări:** la obţinerea industrială a P_4O_{10} şi a clorurilor şi apoi a acidului fosforic, a chibriturilor care se aprind prin frecare pe orice suprafaţă (fosfor alb) şi a chibriturilor suedeze, cu gămălia din clorat de potasiu şi sulfură de stibiu, care se aprinde prin frecare pe o suprafaţă cu pastă din fosfor roşu, sulfură de stibiu, sticlă pisată şi clei.

Hidrurile fosforului sînt ● **hidrogenul fosforat, PH_3,** un gaz inflamabil, toxic cu miros de usturoi şi ● **difosfina, P_2H_4,** un lichid diferit ca proprietăţi de hidrazină care se descompune în PH_3 şi P. Molecula PH_3 este tetraedrică, ca şi NH_3, cu legături de P—H, covalente şi un dublet de electroni liberi, la P. Se obţine prin reacţiile: Ca_3P_2 (fosfură) + $6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$ $P_4 + 3KOH + 3H_2O \xrightarrow{\text{la cald}} PH_3 + 3KH_2PO_2$ (hipofosfit). Cu acizii tari formează săruri de fosfoniu: PH_4Cl, $(PH_4)_2SO_4$ etc. La 150°, cu O_2 dă H_3PO_4. Reacţionează violent cu halogenii, dînd P şi HCl sau PCl_3 şi PCl_5. Formează fosfuri cu metalele şi hidrogen: $PHNa_2$, PH_2Na etc. Cu H_2O formează ionul $[PH_4]^+$ iar cu HCl, PH_4Cl. În PH_3, starea de oxidare a P, este 3−.

Scanned with OKEN Scanner

Halogenurile fosforului se grupează în două serii, PX_3 şi PX_5. Florurile sînt gaze iar celelalte, lichide sau solide. În molecula PCl_5, trei atomi de Cl sînt aşezaţi ecuatorial, ca în PCl_3, iar doi; axial. PCl_3 are un dublet liber pe care-l poate ceda unui acceptor în acest mod, rezultă oxiclorura de fosfor, $O \leftarrow PCl_3$ şi tioclorura, $S \leftarrow PCl_3$.

9. OXIZII FOSFORULUI

Derivaţii oxigenaţi ai fosforului în starea de oxidare 3+ sînt instabili şi toxici şi se oxidează la derivaţi ai P(5+), stabili şi netoxici. În P_4O_6 şi H_3PO_3, starea P este 3+ iar în P_4O_{10} şi P_3PO_4, 5+. P_2O_3 şi P_2O_5 sînt dimerizate; moleculele lor reale sînt P_4O_6 şi P_4O_{10}.

Trioxidul de fosfor, P_4O_6, se deduce din formula P_4, intercalînd cîte un atom O între toţi atomii P. Este cristalin, alb, toxic şi rezultă din oxidarea lentă a fosforului alb, în aer insuficient. În apă rece formează acid fosforos, H_3PO_3, care, în apă caldă, se descompune, în acid fosforic H_3PO_4, PH_3 şi P_4. În aer, la 50° trece în P_4O_{10}, producînd luminiscenţă şi ionizarea aerului; la 210° trece în P_4 (roşu) şi tetroxid, P_2O_4 (PO_2 dimerizat).

Pentoxidul de fosfor, P_4O_{10}, se deduce din formula P_4O_6, adăugînd cîte un atom O, la fiecare atom P, astfel încît aceştia să fie înconjuraţi tetraedric. Se obţine prin condensarea vaporilor rezultaţi din arderea fosforului alb sau roşu. Este o pulbere uşoară, foarte albă, cristalină, higroscopică, care sublimează, fără topire, la 360°. Este foarte avid de apă şi de aceea, folosit ca agent de uscare. Cu $2nH_2O$ dă acid polifosforic, $(HPO_3)_n$ şi cu $6n$ H_2O, acid fosforic, H_3PO_4. Scoate apa din HNO_3 şi H_2SO_4, trecîndu-i în N_2O_5 şi SO_3.

10. OXIACIZII FOSFORULUI

Formulei H_3PO_n îi corespund trei oxiacizi ($n = 2$, 3 şi 4), cu atomii H legaţi de O, ionizabili şi anume: acidul hipofosforos, $O \leftarrow P(OH)_2H$, monobazic, cu anionul hipofosfit, $[O_2PH_2]^-$, acidul fosforos, $O \leftarrow P(OH)_2H$, bibazic, cu ionul fosfit, $[O_3PH]^{2-}$ şi acidul

Scanned with OKEN Scanner

fosforic, $O{\leftarrow}P(OH)_3$, tribazic, cu ionul fosfat, $[PO_4]^{3-}$. Structurile cu H legat covalent de atomul central, sînt specifice fosforului şi au anumite particularităţi: sînt reducătoare şi se descompun termic prin disproporţionare:

$$2H_3PO_2 \rightarrow PH_3 + H_3PO_4 \qquad 4H_3PO_3 \rightarrow PH_3 + 3H_3PO_4$$

Hipofosfiţii se obţin din fosfor alb şi hidroxizi. Ei reduc ionii metalici din soluţii, la metale. Acidul fosforos rezultă din trioxid (triclorură) de fosfor şi apă. El are două forme izomere (tautomere), în echilibru: $:P(OH)_3 \rightleftharpoons H{-}PO(OH)_2$.

Acidul fosforic (ortofosforic), H_3PO_4, se obţine din PCl_3, PCl_5 sau P_4O_{10} şi H_2O, din P_4 (alb) prin oxidare cu HNO_3 32% şi industrial, prin tratarea fosforitelor sau oaselor calcinate, cu H_2SO_4, rezultînd, prin filtrare şi concentrare, H_3PO_4 85%, impur, sub forma unui lichid vîscos, higroscopic:

$$Ca_5[(PO_4)_3OH] + 5H_2SO_4 \rightarrow 5CaSO_4 + 3H_3PO_4 + H_2O$$

H_3PO_4 pur este solid, cristalizat, nevolatil, cu p.t. 42°, solubil nelimitat în apă. Avînd atomul P în starea 5+, foarte stabilă, nu poate fi redus decît în condiţii energice, la P_4, cu C şi SiO_2 la 2000°. Este un acid mai slab decît H_2SO_4, HCl şi HNO_3. În apă ionizează instantaneu, rezultînd $H_2PO_4^-$ şi H_3O^+; ionul monoacid HPO_4^{2-} se obţine în soluţii foarte diluate iar cel neutru nu se obţine în soluţie apoasă. Fiind un acid tribazic, formează trei serii de săruri, de tipul: NaH_2PO_4 — fosfat monosodic (biacid, primar de sodiu), Na_2HPO_4 — fosfat disodic (monoacid, secundar de sodiu) şi Na_3PO_4 — fosfat trisodic (neutru, terţiar de sodiu). Fosfaţii alcalini sînt solubili în apă. Fosfaţii, tri- şi disodic, hidrolizează, formînd NaOH şi fosfat monosodic. Fosfatul de calciu neutru, $Ca_3(PO_4)_2$ nu există ci doar o hidroxilapatită $(Ca^{2+})_3(PO_4^{3-})_3(OH^-)$. El intră în constituţia oaselor (în colagen); în dinţi se găseşte fluor-apatită, $Ca_5(PO_4)_3F$.

Acidul pirofosforic, $H_4P_2O_7$, rezultă prin încălzirea la 200° a H_3PO_4, este mai tare decît acesta şi îi corespunde ionul pirofosfat $(O^-)_2OPOPO(O^-)_2$, prezent în pirofosfaţii metalici.

Acizii polifosforici, $(HPO_3)_n$, se obţin prin încălzirea acidului fosforic la 350°, eliminarea apei sau dizolvarea P_4O_{10} în H_3PO_4. Poli-

Scanned with OKEN Scanner

fosfaţii se obţin prin calcinarea fosfaţilor primari. Structura lor derivă din unirea, prin atomi de oxigen, a tetraedrelor PO_4^{3-}, în inele (metafosfaţi) şi în catene lineare sau ramificate, deschise (poli- şi izopolifosfaţi). Sarea lui Graham, denumită impropriu „hexametafosfat", are formula $(NaPO_3)_n$, rezultă din încălzirea rapidă a fosfatului monosodic, la 610—640° şi dă o sare solubilă cu ionii Ca^{2+}, fiind utilizat la epurarea apei pentru cazanele cu aburi.

Utilizările acidului fosforic şi fosfaţilor: la fabricarea îngrăşămintelor (fosfat acid de calciu), a prafului de copt, limonadelor şi marmeladei, a pastei de dinţi şi în industriile farmaceutică, ceramică şi cosmetică. Au un rol important în formarea oaselor, ţesuturilor şi substanţei nervoase.

11. ALTE COMBINAŢII ALE FOSFORULUI

● Înlocuind cu F grupele OH^- din H_3PO_4 se obţin acizi fluoro-fosforici. Dimetil (etil) esterii acestor acizi, inhibă enzime vitale ca colinesteraza. ● Intercalînd între atomii fosforului, din molecule P_4, atomi de sulf, rezultă combinaţii ca tetrafosfortrisulfura şi tetrafosfordecasulfura. ● Combinaţiile macromoleculare, $(Cl_2PN)_n$, denumite clorfosfor-nitrili, cu n mare, au calităţile cauciucului. ● Fosfurile alcaline şi alcalino-pămîntoase sînt hidrolizabile. Cele ale metalelor tranziţionale, sînt aliaje, fosforul formînd legături metalice. ● Fosforul formează compuşi organo-fosforici ca metil-fosfina, $CH_3—PH_2$, trifenilfosfina, $(C_6H_5)_3P$ etc. ● Acizii polifosforici sînt homopoliacizi deoarece provin prin condensarea (legarea) tetraedrelor PO_4, prin atomi O. Dacă tetraedrele se leagă prin grupe slab acide, se obţin heteropoliacizi, cum sînt acizii fosfomolibdenici şi fosfowolframici, cu formula generală $H_3[PO_4(MoO_3)_4]_n$ (respectiv, WO_3 în loc de MoO_3).

12. BIOCHIMIA FOSFORULUI

Ionul PO_4^{3-} este un component vital al celulelor lumii vii. În organismele animale se găsesc fosfaţi şi esteri ai acidului fosforic. În oase şi dinţi se află hidroxil- şi carbonatapatită iar în sînge,

Scanned with OKEN Scanner

un sistem tampon (NaH_2PO_4—Na_2HPO_4). Animalele ingerează fosforul prin hrană iar plantele din sol, după solubilizarea fosforitelor de către acizii organici secretați de rădăcini. Ioni PO_4^{3-} există în acidul argininfosforic din mușchii nevertebratelor, în acidul creatinfosforic, cu rol în contracția musculară, la vertebrate, în fosfatide (lecitine din creier, inimă, gălbenuș de ou), în cefaline și sfingomieline (din creier și nervi), în acizi nucleici (ADN și ARN), în unele enzime, în lapte etc. Eliminarea fosfaților se face pe cale renală. În cazul urinii alcaline fosfații se depun sub formă de calculi.

Guano reprezintă depozite naturale de fosfați, de circa 70 cm grosime, formate din excremente și cadavre de păsări și animale marine. Se întîlnește pe coastele Americii de Sud și Africii iar la noi, în unele peșteri (Cioclovina). Este un îngrășămînt excelent.

13. ÎNGRĂȘĂMINTE CU FOSFOR

Fosfatul monocalcic fiind solubil în apă este asimilat de plante. El provine din fosfatul tricalcic transformat de secrețiile rădăcinilor plantelor sau industrial. Se disting îngrășăminte • simple (cu P) și • compuse (P și alte elemente). Ultimele se divid în • complexe și • mixte.

Îngrășăminte simple: **Superfosfatul simplu** rezultă din apatite și H_2SO_4: $2Ca_5[(PO_4)_3X] + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7CaSO_4 + 2HX$. **Superfosfatul concentrat (triplu)** rezultă din apatite și H_3PO_4: $2Ca_5[(PO_4)_3X] + 12H_3PO_4 + 9H_2O \rightarrow 9Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaX_2$. **Termofosfații** se obțin prin încălzirea apatitelor amestecate cu substanțe solubilizate (Na_2CO_3, silicați de Mg etc.). **Zgura Thomas** rezultă de la furnalele metalurgice.

Îngrășăminte complexe: **Amofosul** este un amestec valoros de $NH_4H_2PO_4$ și $(NH_4)_2HPO_4$ (50% N_2 și 70% P_2O_5). **Leunofosul:** $(NH_4)_2SO_4$ și $(NH_4)_2HPO_4$. **Nitrofoska:** $(NH_4)_2SO_4$ sau NH_4Cl, $(NH_4)_2HPO_4$ și KNO_3 (12% N_2, 12% P_2O_5 și 21,5% K_2O). **Hakofosul:** uree, $CO(NH_2)_2$ cu $(NH_4)_2HPO_4$ și KNO_3.

Îngrășăminte mixte: NP, NPK etc., după simbolurile chimice ale elementelor nutritive. **Superfosfatul amonizat** rezultă din reac-

Scanned with OKEN Scanner

ţia $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + NH_3 \rightleftharpoons CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4 + H_2O$. **Fosfaţii precipitaţi** ($\sim CaHPO_4$), rezultă la fabricarea gelatinei şi cleiului de oase, conţin 30—40% P_2O_5 şi sînt utilizaţi la îngrăşarea vitelor şi păsărilor.

Îngrăşămite cu fosfor se fabrică la Năvodari, Turnu-Măgurele, Valea Călugărească şi Tîrnăveni.

14. ARSEN, STIBIU ŞI BISMUT

Caracterul metalic creşte progresiv de la As la Bi.

Stare naturală: As_4S_4 — realgar, As_2S_3 — auripigment, FeAsS — arsenopirită (mispichel), Sb_2S_3 — stibină şi Bi_2S_3.

Obţinere: Prin prăjirea sulfurilor şi reducerea oxizilor formaţi: $2As_2S_3 + 9O_2 \rightarrow 2As_2O_3 + 6SO_2$ $2As_2O_3 + 3C \rightarrow 4As + 3CO_2$. Arsenul elementar obţinut se purifică prin sublimare.

Structură şi proprietăţi: De la temperaturi înalte (vapori), la cele joase (starea solidă) se constată existenţa moleculelor As, As_2 şi As_4. Arsenul solid are o formă alotropă metalică, stabilă, şi una galbenă instabilă. Arsenul metalic nu este un metal adevărat dar se prezintă sub formă de cristale argintii, friabile. Sublimează la 633°. Arsenul galben are miros de usturoi şi are consistenţa cerii. Antimoniul şi bismutul prezintă structuri similare. Au o activitate chimică mai moderată decît a fosforului dar asemănătoare. Cu metalele obişnuite şi cu cele cu 18 electroni, formează faze intermetalice iar cu metalele tranziţionale, compuşi intermetalici.

Hidrurile, MH_3, se obţin prin reducerea oxizilor cu hidrogen născînd (H_2SO_4 şi Zn) iar BiH_3 prin atacul aliajelor $Mg \cdot Bi$ cu HCl. Moleculele MH_3 au o structură piramidală ca şi NH_3 şi PH_3. P.t. şi p.f. cresc de la PH_3 la SbH_3. AsH_3, gaz foarte toxic, cu miros de usturoi, se descompune la 300° în As şi H_2, depunîndu-se ca o oglindă neagră, pe pereţii vasului (reacţia lui Marsh din toxicologie). Moleculele MH_3 au un dublet disponibil şi dau ioni tip „amoniu". Atomii de hidrogen pot fi înlocuiţi prin radicali organici, (cacodil, salvarsan).

Halogenurile: Trihalogenurile se prepară din hidracizii şi oxizii elementelor. P.t. şi p.f. cresc cu raza atomică a halogenului şi cu a elementului. Reţeaua $AsCl_3$ este moleculară iar cea $BiCl_3$, aproape

Scanned with OKEN Scanner

ionică. Moleculele sînt polare: $AsCl_3$ şi $SbCl_3$ sînt solvenţi ionizanţi neprotici. Hidroliza $AsCl_3$ este incompletă şi reversibilă: $AsCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons As(OH)_3 + 3HCl$. În mediu de HCl hidroliza este nulă: $AsCl_3 \rightleftharpoons As^{3+} + 3Cl^-$. $SbCl_3$ şi $BiCl_3$ îşi dovedesc caracterul de cloruri metalice printr-o hidroliză particulară, de tipul $SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons 2HCl + SbOCl$ (clorură de antimonil). Pentahalogenurile sînt instabile.

Oxizii: As_2O_3, trioxidul (anhidrida arsenioasă) rezultă din combustia arsenului sau mineralelor sale. În stare de vapori are molecule As_4O_6. Condensat, este o pulbere albă cu cristale cubice, moleculare. Este slab solubil în apă dînd un acid arsenios, $As(OH)_3$, neizolabil. Este un oxid amfoter şi un reducător slab. Cu carbon se reduce la As_4. Este un toxic violent, cunoscut ca arsenic sau şoricioaică. Verdele de Paris este alcătuit din cristale mixte de metaarsenit cupric şi acetat de cupru, $3Cu(AsO_2)_2 . Cu(OOCCH_3)_2$. **$As_2O_5$, pentoxidul,** se obţine prin deshidratarea acidului arsenic, H_3AsO_4. Pierde uşor oxigen, trecînd în As_2O_3. **Anhidridele antimonioasă, Sb_2O_3** şi **antimonică, Sb_2O_5,** se aseamnă cu cele ale arsenului. **Oxizii bismutului, Bi_2O_3 şi Bi_2O_5,** provin respectiv, din oxidarea metalului şi din oxidarea nitrică a primului oxid. O varietate de Bi_2O_3 este un oxid metalic. Bi_2O_3 este bazic; se dizolvă în acizi şi dă săruri care conţin ionul Bi^{3+}. Baza $Bi(OH)_3$ fiind slabă, din hidroliza sărurilor rezultă ionul bismutil $(BiO)^+$. Bi_2O_5, cu alcaliile fierbinţi, formează bismutaţi.

Oxiacizii: Acidul arsenios, $HAsO_2$, disociază ioni metaarsenit, AsO_2^-. Are structura HO—As = O. Este amfoter deoarece poate disocia şi în $AsO^+ + OH^-$. În soluţii slab acide disociază în ioni As^{3+} şi OH^-. Metaarseniţii (de ex., $KAsO_2$) sînt solubili şi hidrolizabili iar ortoarseniţii (de ex., K_3AsO_3) trec, în apă, în metaarseniţi. **Acidul arsenic, $O \leftarrow As(OH)_3$,** se obţine prin oxidarea unei soluţii apoase de As_2O_3 cu HNO_3. Sărurile sale sînt arseniaţii. **Antimoniul** nu formează decît săruri: **antimoniţi** (de ex. $NaSbO_2$) şi **antimoniaţi** (derivaţi ai unui acid ipotetic, $H[Sb(OH)_6]$).

N se înconjoară cu maximum 3 atomi O (NO_3), P şi As cu 4 (PO_4 şi AsO_4), iar Sb, cu 6 atomi O, datorită creşterii razei atomice.

$Bi(OH)_3$ este un hidroxid deoarece nu se dizolvă în baze. **Bismutaţii** (de ex., $KBiO_3$) se formează în alcalii concentrate, prin oxidare energică. Există şi **ortobismutaţi** (de ex., Na_3BiO_4).

Scanned with OKEN Scanner

Elementele grupei IVa

1. GENERALITĂȚI

Element și simbol	Carbon, C	Siliciu, Si	Germaniu Ge	Staniu, Sn	Plumb, Pb
Număr atomic, Z	6	14	32	50	82
Greutate atomică, A	12,01115	28,086	72,59	118,69	207,19
Electroni de valență	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$3d^{10}4s^24p^2$	$4d^{10}5s^25p^2$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Raze: covalentă și metalică, (Å)	0,77/—	1,17/1,34	1,22/1,39	1,40/1,58	— /1,75
Raze cationice, E^{2+} și E^{4+}, (Å)	—/—	—/0,34	0,65/0,44	1,02/0,67	1,26/0,76
Energie de ionizare, eV	11,256	8,149	7,88	7,342	7,415
Abundență, % atomice	0,14	16,7	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Stări de oxidare	4—, 4+, 2+	4—, 4+	4—, 2+, 4+	4—, 2+, 4+	4—, 2+, 4+
P.t. și p.f., °C	3850/subl.	1410/2630	958/2700	232/2270	327/1620

● Electronegativitatea descreşte de la carbon la plumb. ● Stabilitatea stărilor de oxidare 2+ creşte iar a celor 4+ descreşte, în acelaşi sens. ● Din motive electrostatice, atomii care au volum mic, nu pot pierde sau accepta 4 electroni; ca atare nu există ioni C^{4+} sau Si^{4+} şi arareori există ioni C^{4-}. ● Formarea covalenţelor în starea 4+ este o caracteristică a grupei şi mai ales a carbonului. În aceste combinaţii C şi Si sînt hibridizaţi sp^3, ultimul utilizînd şi orbitali d. ● Carbonul poate hibridiza sp^2 şi sp, formînd legături duble, $\sigma\pi$ şi triple, $\sigma 2\pi$; el formează legături duble cu O deosebindu-se de Si. C şi H formează uşor legături σ, deoarece au electronegativităţi apropiate şi volume atomice mici. ● Stabilitatea legăturilor C—C este mare şi dublă faţă de a celor Si—Si, Ge—Ge etc. ● Stabilitatea hidrurilor variază în salturi, în grupă: $C \gg Si > Ge \approx Sn \gg Pb$.

Scanned with OKEN Scanner

2. CARBONUL

Stare naturală: Carbon elementar: ● diamant, ● grafit şi ● cărbuni naturali. **Combinaţii:** ● materiale fosile (petrol, gaze naturale), ● CO_2 (în atmosferă), ● roci din carbonaţi (calcar = piatra de var, marmora — $CaCO_3$, magnezita — $MgCO_3$, dolomita — $MgCa(CO_3)_2$ şi sideroza — $FeCO_3$), ● materia vie (componentă esenţială), ● substanţe organice, ● substanţe anorganice, ● ape carbogazoase etc.

Forme alotrope: Diamantul este cristalizat în sistemul cubic, străveziu şi incolor în stare pură, are indice de refracţie mare (cauza jocului de lumini), şlefuit cu pulberea sa capătă luciu adamantin, este rău conducător de căldură şi electricitate şi are duritatea 10 (scara Mohs) fiind folosit la tăierea sticlei şi la fabricarea sculelor aşchietoare pentru maşini unelte şi a forezelor pentru roci dure. Este o piatră preţioasă. Cristalul de diamant este o moleculă uriaşă din tetraedre de atomi C hibridizaţi sp^3, legaţi covalent. Se vaporizează la 4000°. La 1500° trece în grafit (forme polimorfe). Se fabrică, artificial, din grafit, la 3000° şi 125000 atm. **Grafitul** este forma stabilă la temperatura obişnuită. Este cristalizat în sistemul hexagonal. Este cenuşiu, opac, gras la pipăit şi moale ca talcul (duritate 1). Are reactivitate chimică mică. Se obţine şi sintetic din cocs, la 3000° (procedeul Acheson). Este alcătuit din straturi plane de hexagoane de atomi C hibridizaţi sp^2 şi uniţi, între două hexagoane paralele, prin cîte trei legături σ, unii de alţii. Structura stratificată este cauza clivajului, durităţii mici şi proprietăţilor lubrifiante. Este conductibil deoarece fiecare atom C are cîte un electron liber, colectivizat; conductibilitatea sa este metalică în planurile de atomi şi tip semiconductor, perpendicular pe acestea. Ca şi diamantul, nu se topeşte ci se volatilizează. Este folosit la minele de creioane, la confecţionarea electrozilor, a colectoarelor pentru electromotoare şi ca moderator în reactoare atomice. **Carbonul negru** rezultă din încălzirea anaerobă a substanţelor bogate în carbon. La răcire trece în grafit.

Cărbunii naturali (de pămînt, fosili) s-au format printr-un proces de incarbonizare a plantelor şi au un conţinut de carbon proporţional cu durata acestui proces şi o putere calorifică corespunzătoare. Pe

Scanned with OKEN Scanner

aceste baze, ei se clasifică în: • antracit, > 75%C, 8700 kcal/kg (Schela Gorj), • huilă, > 75% C, ~ 8 000 kcal/kg (Valea Jiului, Banat), • cărbune brun, 65—75% C, ~ 7 000 kcal/kg (Comăneşti, Valea Almaşului, Codlea, Ţeblea), • lignit, 65—70% C, ~ 6 500 kcal/kg (Filipeştii de Pădure, Cîmpulung, Rovinari etc.) şi • turbă, 50—60% C, 500—6000 kcal/kg (Făgăraş, Miercurea-Ciuc, în cîmpia Dunării etc.). Ei sînt o sursă de energie şi materie primă pentru obţinerea combinaţiilor carbonului.

Cărbunii artificiali se obţin prin carbonizarea (termică) a diverselor substanţe organice. • Cărbune pur se obţine din zahăr. • Cărbunele de lemn (mangalul) se obţine în absenţa aerului. Conţine 95% C, H, N, O şi cenuşă. La distilarea uscată a lemnului se obţine un gaz combustibil bogat în CO, un lichid bogat în acid acetic şi un gudron care conţine substanţe organice utile. • Cărbunele activ este un cărbune de lemn care adsoarbe bine gazele, în special la temperaturi joase şi presiuni mari. Este utilizat la masca de gaze, la separarea gazolinei din gaze de sondă, ca decolorant în industria alimentară şi în cataliza eterogenă. • Cocsul este produsul carbonizării cărbunilor fosili la 1000°, fără aer. Cuptoarele de cocsificare sînt încălzite cu gaz de cocserie denumit gaz de iluminat (30% CH_4, 10% CO, NH_3, H_2S, HCN, toluen, benzen şi 50% H_2, care pot fi separate şi utilizate). Din lichidul apos se obţin ape amoniacale iar din gudron diverse hidrocarburi, fenoli, piridină, smoală şi altele. • Cocsul metalurgic se obţine din huile bogate în bitum şi se utilizează la furnalele înalte. Este dur, rezistent şi se aprinde la 700°. • Negrul de fum se obţine prin arderea incompletă a gudroanelor de cărbuni, motorinei sau gazului metan. Are mare putere de acoperire şi aderenţă. Este utilizat la fabricarea anvelopelor de cauciuc şi a cernelii tipografice. • Electrozii de cărbune se utilizează la electroliza soluţiilor de NaCl, la fabricarea aluminiului şi oţelurilor aliate şi în electrotehnică. Praful de cărbune sărac în cenuşă se amestecă cu gudron (liant), se presează în forme şi se încălzeşte la 1500°, cîteva zile, obţinîndu-se electrozii. La 2200°, în circuit electric, în electrozi se produce o ordonare a atomilor şi rezultă • electrografitul folosit ca electrozi şi ca moderator în reactoare nucleare. • Pirografitul se obţine prin depunerea grafitului fin pe suporţi de grafit, la 2000°. Este folosit la

Scanned with OKEN Scanner

construcţia navelor spaţiale şi a aparatelor chimice deoarece este inert chimic. • Grafitul artificial compact constă din cilindri de grafit, înveliţi în electrografit, presaţi axial şi încălziţi la 3000° • Fibrele de carbon sînt utilizate ca armături în răşini sintetice şi se obţin trecînd fibre sintetice prin cuptoare tubulare, cu gaze inerte, la 3000°. • Cărbunele sticlos, utilizat la rachetele spaţiale, este dur, negru, impermeabil la gaze şi se obţine din răşini organice cu structură tridimensională. • Spuma de cărbune are 75% goluri, este utilizată la electrozi şi ca suport pentru catalizatori şi se obţine din celuloză microcristalină.

Hidrurile carbonului se numesc hidrocarburi. Ele fac obiectul chimiei organice. Sînt foarte stabile. Formarea lor se datoreşte tendinţei atomilor C şi H de a forma covalenţe (raze mici şi electroneutralitate). Nu au electroni neparticipanţi şi nici deficienţă de electroni. După tipul de hibridizare, hidrocarburile se clasifică astfel: • saturate — atomi C hibridizaţi sp^3 (4 legături σ), • nesaturate — atomi C hibridizaţi sp^2 (legătură dublă, una σ, din orbitali sp^2 şi una π, din orbitali p), • aromatice — atomi C hibridizaţi sp^2 (legături σ şi un orbital molecular π extins pe ciclu) şi • acetilenice — atomi C hibridizaţi sp (legătură triplă, una σ şi două π). Înlocuind atomii de hidrogen cu atomii altor elemente sau cu grupe funcţionale, se obţin funcţiuni organice.

Halogenurile carbonului: • Fluorocarburile sînt foarte stabile chimic, mecanic şi termic, neinflamabile şi netoxice. Cea mai simplă este CF_4 — tetrafluorura. **Teflonul** este un derivat fluorurat, format din macromolecule lineare $-CF_2-CF_2-\ldots$, inert chimic şi foarte rezistent mecanic. **Freonul,** CF_2Cl_2 — difluor-diclor-metanul, este un gaz netoxic şi neinflamabil, cu p.f. −30°, utilizat în instalaţii frigorifice. **Tetraclorura de carbon,** CCl_4 este un solvent foarte utilizat, neinflamabil şi folosit la stins incendii.

3. OXIZII ŞI OXIACIZII CARBONULUI

Oxidul de carbon, CO, este izoelectronic cu N_2 (14 electroni) şi important în tehnică (combustibil, reducător în metalurgie etc.). Structura cea mai apropiată de realitate este, $:\bar{C}\overset{\sigma}{\underset{2\pi}{\equiv}}\overset{+}{O}.$

Scanned with OKEN Scanner

Bioxidul de carbon, CO_2, există liber în natură şi are un rol important în multe procese industriale. Molecula sa are o structură lineară, simetrică: $:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$, cu atomul C hibridizat sp şi cu atomii O, sp^2. Cei doi orbitali p de la atomul C, cu cîte un orbital p, de la fiecare atom O, formează cîte o legătură π.

Suboxidul de carbon, C_3O_2, se obţine prin deshidratarea blîndă a acidului malonic. Are structura $O=C=C=C=O$.

Acidul carbonic, H_2CO_3, este instabil, dar ionii săi, CO_3^{2-} — carbonat şi HCO_3^- — bicarbonat, sînt des întîlniţi în natură şi tehnică.

Obţinerea CO: • În laborator, se obţine prin deshidratarea acidului formic, HCOOH. • În industrie, reacţia de bază este oxidarea carbonului cu oxigen insuficient, la temperaturi la care CO_2 nu este stabil. • **Gazul de generator** se obţine în furnale speciale prin insuflarea aerului peste cărbune incandescent. Este diluat cu N_2 şi CO_2 şi are o putere calorifică mică. • **Gazul de apă** este un amestec echimolecular de CO şi H_2, rezultat din reacţia endotermă, la peste 1200°, $C+H_2O$ (vapori) $\rightarrow CO + H_2$. Se insuflă alternativ, aer pentru ridicarea temperaturii şi apoi apă, pentru obţinerea gazului de apă iar fracţiunile se culeg separat. Conţine 42% CO, 50% H_2, CO_2, CH_4 şi N_2 şi are o putere calorifică mai mare (2600 kcal/Nm^3). Dacă nu se separă cele două fracţiuni, se obţine **gazul mixt.** • **Gazul de sinteză** se poate obţine ca şi gazul de apă, lucrînd sub presiune şi cu oxigen

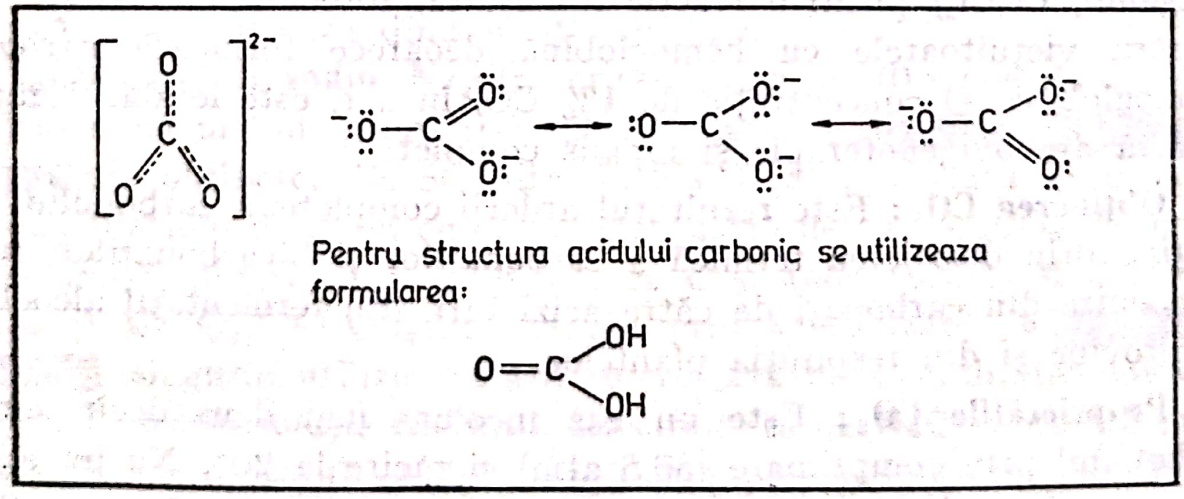


Fig. 103. — Structurile ionului CO_3^{2-} şi moleculei H_2CO_3: reală, de rezonanţă şi uzuală

Scanned with OKEN Scanner

în loc de aer. Rezultă un gaz compus din CO, H_2 și CO_2. Ultimul se îndepărtează prin dizolvare în apă, sub presiune. Mai avantajos, gazul de sinteză se fabrică din gaz metan trecut, cu vapori de apă, peste un catalizator de nichel, așezat în tuburi de oțel, încălzite în exterior, la 850°: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$. „Conversia" $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ se face pe un catalizator de Fe_2O_3, la 500°. Introducînd aer în amestecul inițial, astfel încît raportul N_2/H_2 să fie 1/3, după dizolvarea CO_2 în apă și purificarea de CO, se obține amestecul de sinteză a NH_3. ● **Gazul de cocserie** conține pînă la 10% CO.

Proprietățile CO: Este un gaz incolor, inodor, puțin solubil în apă, nelichefiabil prin comprimare deoarece are o temperatură critică scăzută (−139°). În oxigen arde dînd CO_2. Este inert chimic, în condiții obișnuite. Prin hidrogenare catalitică, formează diverși compuși, în funcție de condițiile de reacție: $CO + 3H_2 \xrightarrow[200°]{Ni,\ Co} CH_4 + H_2O$

$CO + 2H_2 \xrightarrow[300°,\ 1-10\ atm]{Fe\ sau\ Co + ThO_2} \underset{\text{benzină sintetică}}{CH_3-(CH_2)_n-CH_3}$ (Procedeul Fischer-Tropsch)

$CO + 2H_2 \xrightarrow[370°,\ 200\ atm]{ZnO + Cr_2O_3} CH_3OH \quad nCO + 2nH_2 \xrightarrow[200°,\ 1\ atm]{Co + MgO + ThO_2} C_nH_{2n} + nH_2O$

CO și O_2 reacționează la temperaturi joase, pe hopcalită (MnO_2 + + oxizi de Cu, Co și Ag) (masca de gaze). La temperaturi înalte, CO reduce oxizii metalici (furnalul înalt). Cu metalele tranziționale formează carbonili ($Fe(CO)_5$ etc.). Dă halogenuri de carbonil (de ex., fosgenul, $COCl_2$) printr-o reacție înlănțuită, fotochimică. Este toxic pentru viețuitoarele cu hemoglobină deoarece formează carboxihemoglobina. O concentrație de 1% CO, în aer, este letală. Terapia constă din oxigenoterapie și repaus complet.

Obținerea CO_2: Este rezultatul arderii complete a carbonului. Se obține prin disocierea termică a carbonaților și bicarbonaților, prin dislocuire din carbonați de către acizi tari, din fermentații alcoolice și provine și din respirația plantelor.

Proprietățile CO_2: Este un gaz incolor, mai dens decît aerul, lichefiabil prin comprimare (56,5 atm) și răcire la 20°. Nu întreține arderea și respirația. Lichid, se păstrează în cilindri de oțel. CO_2 solid sublimează (mai lent dacă este presat în blocuri — gheață usca-

Scanned with OKEN Scanner

tă). Prin dizolvare în apă dă acid carbonic, cu oxizii bazici și cu bazele formează carbonați solubili (Na_2CO_3) sau insolubili ($BaCO_3$) și bicarbonați (cu ionul HCO_3^-). CO_2 este utilizat industrial la fabricarea carbonaților, a unor acizi organici, a băuturilor gazoase, la stingerea incendiilor și în tratamentul unor boli de piele (lupus, dermatoze). În atmosferă, provine din respirația plantelor și animalelor, din putrezirea lor și din arderea combustibililor. **Circuitul carbonului în natură:** plantele asimilează CO_2 din atmosferă; o parte din ele sînt consumate de animale; apoi, CO_2 reajunge în atmosferă. **Fotosinteza vegetală:** plantele verzi absorb CO_2 și elimină O_2, în raportul de 1:1, potrivit reacției: $6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$. Reacția este endoergică și folosește energia luminoasă absorbită de pigmenții verzi din frunzele plantelor și în special de clorofilă. Energia este transferată sistemului chimic, clorofila fiind deci un sensibilizator fotochimic. CO_2 nu este toxic dar produce asfixieri.

4. CARBONAȚII

Carbonații sînt neutri și acizi (bicarbonați). Ionii CO_3^{2-} au o structură plană, simetrică, cu legăturile C—O echivalente, făcînd, între ele, unghiuri de 120°. În bicarbonați, între ionii HCO_3^- există legături de hidrogen. Carbonații alcalini se topesc la circa 1500°; cei alcalino-pămîntoși la ~ 1000°. Primii și cei de NH_4^+ sînt solubili în apă și hidrolizează dînd soluții alcaline.

Carbonatul de sodiu, Na_2CO_3, cristalizează cu 10 molecule de apă. Există două metode industriale de fabricare. • **Procedeul Leblanc** constă din obținerea Na_2SO_4 din NaCl și H_2SO_4, urmată de amestecarea sulfatului de sodiu cu cărbune și piatră de var ($CaCO_3$), formîndu-se Na_2S, din reducerea Na_2SO_4 cu C și apoi Na_2CO_3 și CaS din Na_2S și $CaCO_3$. Na_2CO_3 se extrage prin solubilizare. • **Procedeul Solvay** (singurul utilizat astăzi) se bazează pe solubilitatea mică a $NaHCO_3$, într-o soluție de NaCl. În saramura de NaCl, obținută prin extracție cu ajutorul sondelor (apă sub presiune, dintr-o mină de sare), se introduce, sub presiune, NH_3 și CO_2. În soluție se formează bicarbonatul de amoniu, neionizabil, $NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons$

Scanned with OKEN Scanner

$\rightleftharpoons (NH_4)HCO_3$ care reacţionează cu NaCl, dînd $NaHCO_3$ şi NH_4Cl. Bicarbonatul de sodiu, insolubil în saramură, se filtrează şi se calcinează, rezultînd Na_2CO_3 (sodă calcinată). CO_2 se reintroduce în fabricaţie după ce se completează (circa 1/2 din necesar) cu CO_2 rezultat din disocierea termică a pietrii de var. CaO este trecut în $Ca(OH)_2$ şi serveşte la regenerarea NH_3 din NH_4Cl, potrivit reacţiei, $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$.

Carbonatul acid de sodiu, $NaHCO_3$, rezultă din procedeul Solvay sau din reacţia, $Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NaHCO_3$.

Carbamatul de amoniu, $H_2NCOONH_4$, rezultă din CO_2 şi NH_3, în absenţa apei iar **carbonatul de amoniu, $(NH_4)_2CO_3$,** din carbamat şi apă. Din descompunerea termică, la 130° a carbamatului, rezultă **uree, $H_2N—CO—NH_2$.**

Carbonatul de calciu, $CaCO_3$ (şi de Sr, Ba, Pb etc.), se precipită din soluţii, cu ajutorul carbonaţilor alcalini. $CaCO_3$ este abundent în natură, în forme amorfe (piatra de var sau calcarul), microcristalin (marmora) şi cristalin, cu reţele CO_3^{2-} şi Ca^{2+} (calcita şi aragonita). Spatul de Islanda este o varietate de calcită care prezintă o dublă refracţie a luminii şi se utilizează la confecţionarea nicolilor. $CaCO_3$ este insolubil în apă, dar apa şi CO_2 îl transformă în bicarbonat solubil, $Ca(HCO_3)_2$, care în aer se descompune. El contribuie la formarea peşterilor, la duritatea apei.

Carbonaţii bazici, de tipul $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 9H_2O$ sînt proprii unor metale ca Mg, Zn, Co, Ni etc. Metalele tri- şi tetracovalente nu formează carbonaţi.

5. COMBINAŢIILE CARBONULUI CU SULFUL ŞI AZOTUL

Sulfura de carbon, CS_2, se obţine din C şi S la 1000°. Este un lichid incolor, volatil (p.f. +46,2°), cu miros neplăcut, insolubil în apă şi bun solvent pentru brom, iod, sulf, fosfor, grăsimi etc.

Cianul (dicianul, cianogenul), $(CN)_2$, se formează în arc electric, din electrozii de grafit şi azot. În prezenţa H_2 sau NH_3 se formează HCN. Structura moleculei este $N \equiv C—C \equiv N$, cu atomii C hibridizaţi

Scanned with OKEN Scanner

sp. Este toxic, cu miros de migdale amare. Prin polimerizare formează paracianul $(CN)_n$.

Acidul cianhidric, HCN, are o moleculă lineară, H—C≡N. Este un lichid incolor cu p.t. −15° și p.f. +26,5°, cu miros de migdale amare, foarte toxic, miscibil cu apa și alcoolul. Are moleculele asociate. Este un acid slab. Se obține din cianuri și H_2SO_4. Se fabrică prin arderea CH_4 în aer și NH_3 la 1000°, pe catalizator de platină sau Co_3O_4. Trecînd gazul rezultat prin soluție de NaOH, se obține **cianura de sodiu, NaCN** (procedeul Andrusov). Procedeul Castner se bazează pe următoarele reacții:

$$2NH_3 + 2Na \xrightarrow{300°} \underset{\text{amidura de Na}}{2NaNH_2} + H_2 \qquad 2NaNH_2 + C \xrightarrow{450°} \underset{\text{cianamida de Na}}{Na_2CN_2} + 2H_2$$

$$Na_2CN_2 + C \xrightarrow{700°} 2NaCN$$

Cianurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt solubile în apă. Hidrolizează dînd soluții alcaline, cu miros de migdale amare. Sînt ionice; cele ale metalelor grele sînt covalente și se dizolvă în exces de ioni cian dînd cianuri complexe.

Ionul $:N \equiv C:^-$ și dicianul $(CN)_2$ sînt pseudohalogeni. Ionul CN^- este un toxic celular; complexează ferul din enzimele de oxidare, paralizînd centrii nervoși din creierul mare, care comandă respirația, provocînd moartea instantanee în doze de 0,3 mg/litru aer sau 1 mg/kg corp.

Acidul tiocianic, HSCN, este un acid tare, stabil doar în sărurile sale.

6. CARBURILE METALICE

Acestea pot fi ionice (saline), covalente și ale metalelor tranziționale (interstițiale și de Cr, Mn, Fe, Co, Ni etc.). Se obțin din C și metal, la 2200°, din oxid metalic și C, prin încălzire și din metal ars în vaporii unei hidrocarburi. Cu apa și cu acizii dau hidrocarburi. Carburile ionice Be_2C și Al_4C_3, conțin ionul C^{4-}. Carburile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, conțin ionul C_2^{2-} și se numesc acetiluri.

Scanned with OKEN Scanner

Carbura de calciu, CaC_2, se fabrică din var nestins, (CaO) şi cocs sau cărbune de lemn, la 2500°, în cuptoare electrice cu electrozi de cărbune. Cuptorul se alimentează continuu, pe la partea superioară. Electrozii se formează în cuptor. CaC_2, topită (p.t. 2300°), se scurge în butoaie. Solidificată, este cristalină, dură, cenuşie şi insolubilă. Serveşte la obţinerea acetilenei: $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$. Acetilura de cupru, Cu_2C_2, explodează violent la preparare. Carburile de siliciu şi bor, SiC şi B_4C, sînt foarte dure, infuzibile şi inerte chimic.

7. SILICIUL

Stare naturală: Siliciul este propriu naturii minerale, după cum carbonul este propriu lumii vii. Este al doilea element, ca abundenţă, după oxigen. Există numai combinat ca bioxid de siliciu şi nenumăraţi silicaţi.

Obţinerea siliciului elementar constă din reducerea SiO_2, cu agenţi reducători (Mg, Al şi C). Industrial, se obţine în cuptoare cu electrozi de grafit, impurificat cu carbură de siliciu, SiC, iar dacă se adaugă fier, cu ferosiliciu. SiC este dură, denumită carborund şi utilizată la fabricarea pietrelor de polizor, iar ferosiliciul, inert chimic şi folosit la confecţionarea aparaturii chimice. Siliciul impur este transformat în $SiCl_4$ care distilă la temperaturi joase, iar aceasta, redusă cu H_2, la siliciu pur. Siliciul super-pur (10^{-9}% impurităţi), semiconductor (pentru tranzistoare), se obţine prin topire zonală.

Proprietăţi: Siliciul elementar are o reţea cubică, ca a diamantului, şi este lucios, cenuşiu, dur şi casant, cu p.t. 1410°. Conductibilitatea electrică mică creşte cu temperatura. Este semiconductor. Nu este solubil în dizolvanţi. La temperaturi joase reacţionează doar cu fluorul dînd SiF_4. La temperaturi mai mari de 500° reacţionează cu ceilalţi halogeni, cu oxigenul, cu sulful dînd sulfuri (SiS_2), cu azotul dînd nitruri (Si_3N_4), cu carbonul, cu multe metale (cu excepţia Na, K, Pb, Cs, Al şi altele) dînd combinaţii normale (Mg_2Si), interstiţiale sau nestoechiometrice, cu apa dînd SiO_2 şi H_2 şi cu hidroxizii alcalini, la rece, dînd silicaţi şi H_2. În ionul $[SiF_6]^{2-}$ şi în SiO_2, la legături contribuie şi orbitalii d.

Scanned with OKEN Scanner

8. HALOGENURILE ŞI HIDRURILE SILICIULUI

Tetrafluorura de siliciu, SiF_4, se obţine încălzind un amestec de SiO_2, CaF_2 şi H_2SO_4 concentrat, în retorte de fontă. Este un gaz incolor care reacţionează cu apa, dînd acid silicic $Si(OH)_4$ şi acid fluorosilicic, $H_2[SiF_6]$, singura combinaţie în care siliciul are numărul de coordinaţie 6.

Tetraclorura de siliciu, $SiCl_4$, se prepară din silice, cărbune şi clor. Este un lichid incolor, sufocant, care fumegă în aer şi reacţionează violent cu apa dînd $Si(OH)_4$.

Silanii (hidrurile siliciului), au formula generală Si_nH_{2n+2}. Monosilanul, SiH_4, rezultă din Mg_2Si şi HCl diluat, în absenţa aerului. Au proprietăţi diferite de ale hidrocarburilor. Mono- şi disilanul sînt gaze iar omologii superiori, lichide. Sînt toxici. Se aprind spontan în aer. Legăturile Si—H şi Si—Si, prin hidroliză trec în Si—O. Cu halogenii, formează **halogenosilani** (SiH_3Cl, SiH_2Cl_2 etc.) care, prin hidroliză, trec în **hidroxi-silani** (SiH_3OH etc.). Aceştia elimină apă, trecînd în **siloxani** (di- sau poli-) (de ex., disiloxan, $H_3Si—O—SiH_3$).

Siliconii sînt compuşi macromoleculari, rezistenţi termic şi chimic, utilizaţi la fabricarea lacurilor izolatoare, uleiurilor de uns pentru temperaturi joase şi ridicate şi a unui cauciuc special.

9. BIOXIDUL DE SILICIU ŞI ACIDUL SILICIC

Bioxidul de siliciu (silicea), SiO_2, este foarte răspîndit în natură, liber sau inclus în roci. Există în trei forme cristaline polimorfe şi în diverse forme microcristaline şi amorfe. Formele cristaline sînt cuarţul, tridimita şi cristobalita. Fiecare are două modificaţii: una, α, stabilă la o temperatură mai joasă şi alta β, stabilă la o temperatură mai ridicată, interconvertibile.

Cuarţul este forma de silice cea mai răspîndită. Este cristalizat sub formă de prismă cu baza hexagonală. Apare în roci primare (gneis, micaşisturi şi granit), sub formă de cristale (uneori de dimensiuni apreciabile) şi în roci sedimentare (cuarţite, nisip cuarţos), mai impur. Dintre cristale, se disting, cristalul de stîncă, incolor şi transpa-

Scanned with OKEN Scanner

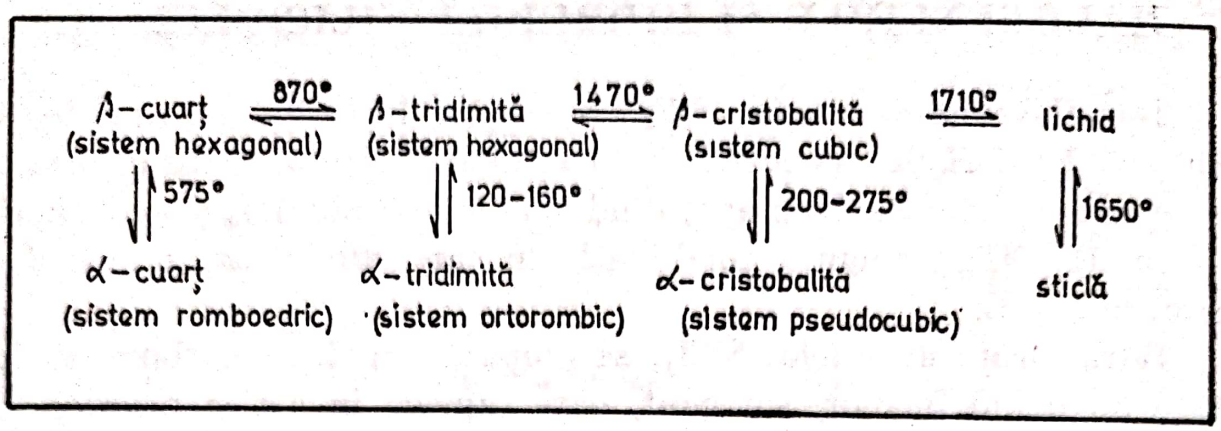


Fig. 104.

rent și cristale colorate divers de impurități (fumuriu, galben, violet = = ametist etc.).

Structura SiO_2 constă din tetraedri SiO_4, legați prin atomii de oxigen din colțuri. Legăturile SiO sînt covalente ceea ce face ca cuarțul să fie dur și să aibă p.t. 1670°.

Silicea amorfă este întîlnită sub formă de calcedonie, opal (alb, piatră prețioasă), silex (cremene) și kieselgur (pămînt de infuzori).

Sticla de cuarț (p.t. > 1500°) este un material transparent, amorf, rezultat prin răcirea cuarțului topit, rezistent chimic și cu un coeficient de dilatare mic, utilizat la aparatură de laborator. Este transparentă la lumina ultravioletă (folosită la lămpi de cuarț).

Datorită structurii macromoleculare este inert chimic. Este atacat doar de HF. Prin topire, cu baze sau carbonați, formează silicați.

Acidul silicic, $Si(OH)_4$, se obține prin hidroliza silanului SiH_4, a $SiCl_4$ sau prin acidularea unei soluții de silicat de sodiu. Nu poate fi izolat. Elimină apă, formînd molecule tridimensionale, **acizi polisilicici.** Aceste soluții sînt coloidale și se numesc soluri. În timp, ele coagulează în geluri. Acestea conțin sute de molecule H_2O la o moleculă SiO_2. Încălzite la 200°—300°, trec în **silicagel,** un material grăunțos, dur, poros, foarte avid de apă și de aceea, un excelent agent de uscare.

Silicatul de sodiu (sticla solubilă) (ortosilicat Na_4SiO_4 și polisilicați) se obține prin topirea silicei cu Na_2CO_3. Se dizolvă în apă la 140°—160°, dînd o soluție alcalină, vîscoasă, utilizată la fabricarea silicagelului și chibriturilor.

Scanned with OKEN Scanner

10. SILICAȚII NATURALI

Alcătuiesc 80% din scoarța terestră. Sînt compuși din Si, O, Al, Mg, Fe, Ca, Na, K și alte elemente. Există sute de silicați. Mulți sînt translucizi, duri, greu fuzibili și incolori. Sînt compuși din cationi și anioni. Anionii au structuri complicate, macromoleculare, variate, compuse din tetraedre SiO_4 unite prin atomi O comuni. Anionul SiO_4^{4-} se numește anion ortosilicat iar $Si_2O_7^{6-}$, pirosilicat. Metasilicații au tetraedrele unite prin două colțuri, formînd catene macromoleculare infinite. Aluminiul poate substitui izomorf, siliciul, rezultînd aluminosilicați. Există șase clase principale de silicați: cu anioni SiO_4^{4-}, $Si_2O_7^{6-}$, ciclici $(SiO_3)_n^{2n-}$, silicați fibroși, stratificați și cu anioni tridimensionali.

11. SITE MOLECULARE ȘI SCHIMBĂTORI DE IONI

Sitele moleculare sînt silicați (zeolite) care pot adsorbi selectiv unele substanțe, după forma și dimensiunile lor. Anionii acestora sînt tetraedre de SiO_4 și AlO_4 care închid „colivii" ce comunică prin „canale" cu „ferestrele" de la suprafața cristalelor, ale căror dimensiuni depind de „sentinele" (cationi cu dimensiunile necesare), permițînd intrarea, în cavități, doar a moleculelor cu anumite dimensiuni. Servesc la uscarea gazelor, la separarea Ar de O_2 și a altor multe gaze și lichide.

Schimbătorii de ioni sînt zeolite care rețin anumiți cationi din soluții și trimit în acestea cationi proprii, în cantitate echivalentă. Permutitele sînt utilizate la dedurizarea apei de cazan, reținînd ionii Ca^{2+} și Mg^{2+}. Se regenerează cu o soluție de NaCl. Schimbătorii organici, Amberlitele, Wofatitele, Dowexurile, Vioniții (de la Orașul Victoria), conțin grupe anionice (schimbători de cationi) sau cationice (schimbători de anioni). Apa deionizată se obține prin trecere peste un cationit și peste un anionit.

12. TEHNOLOGIA SILICAȚILOR

Ceramica

Din argile și caolinuri se fabrică materiale de construcții, obiecte sanitare, de uz casnic și decorative. Argilele și caolinurile sînt silicați de aluminiu hidratați, insolubili, amorfi, plastici (cu apa dau o pastă

Scanned with OKEN Scanner

care se poate fasona, păstrîndu-şi forma, după contracţie, prin uscare şi ardere) şi au rezultat prin degradarea fizico-chimică şi mecanică a silicaţilor primari ai scoarţei pămîntului. Argilele sînt colorate datorită impurităţilor; cele cu mult fier şi nisip se numesc luturi iar cele cu carbonaţi de calciu şi magneziu, marne. Caolinurile sînt mai pure şi au o culoare aproape albă. **Ceramica brută** (cărămizi, teracote, oale etc.) se obţine din argile inferioare, prin ardere la 900°. **Produsele de faianţă** (articole sanitare, de uz casnic etc.) se ard la 1200°. Produsele de **ceramică fină** şi **electrotehnice** sînt din porţelan, care se obţine din caolin 50%, cuarţ 25% şi feldspat 25% şi se arde la 900° şi apoi la peste 1350°. La temperaturi de peste 900° au loc reacţii în fază solidă care duc la apariţia unei faze sticloase care închide porii (în cazul porţelanului). **Glazura** este un strat sticlos şi transparent care se formează la arderea finală a produselor de ceramică fină arse la 900°, după imersarea lor într-o barbotină de glazură (feldspat, cuarţ, caolin, marmoră, fin măcinate şi apă). Metalele se acoperă cu **emailuri.** Glazurile şi emailurile se pot colora cu oxizi metalici (de ex., oxizi de Co, pentru culoarea albastră). **Materialele refractare** se folosesc la căptuşirea cuptoarelor din procese metalurgice şi chimice. Ele au p.t. ridicate. Şamota conţine şi argilă arsă. Cărămizile dinas pentru cuptoare de sticlă, convertizoare Bessemer şi turnuri Glover, se obţin din cuarţite şi var.

Sticla

Este un material amorf, rezultat din silicaţi topiţi, care nu cristalizează la răcire. Înainte de a deveni lichidă (~ 1400°), se înmoaie şi astfel se poate prelucra (suflare, turnare şi presare). Este atacată de alcalii şi HF. În stare topită conduce curentul electric ca un electrolit; în stare solidă este un izolator. Structura sticlei constă din macroanioni orientaţi haotic. Culoarea ei este dată de impurităţi melanocrate (colorate), din materia primă sau adăugate în topitură (Cu_2O — roşie, $CdSO_4$ — galbenă, CoO — albastră, Cr_2O_3 — verde, MnO_2 — violetă etc.). Topirea sticlei se realizează în cuptoare cu gaz, căptuşite cu cărămizi speciale. Există următoarele sorturi de sticlă: • **sticlă obişnuită,** $Na_2O.CaO.6SiO_2$ (din nisip cuarţos, piatră de var şi car-

Scanned with OKEN Scanner

bonat sau sulfat de sodiu), • cristal (Na și Ca au fost înlocuiți cu K și Pb), • flint și stras (mult plumb), • sticle de laborator, Jena, Pirex, Duran, Sovirell, Turda (bogate în SiO_2 și K sau Al_2O_3 și B_2O_3, rezistente chimic sau termic), • sticle optice (cu B, P, Pb, Ba, Sb, Zn etc.) și • cuarț (permeabil la radiații UV, termo- și chimic rezistent).

Cimentul

Se obține prin arderea unor amestecuri de argilă și piatră de var, la 1400°, în cuptoare rotative lungi de zeci de metri, cu flacără în interior (gaz sau păcură). Materialul granular rezultat este clincherul. El se macină fin rezultînd cimentul portland. Adăugîndu-i zgură, se obține ciment de zgură. Din bauxită și piatră de var se obține ciment aluminos. Cimentul se fabrică în cantități uriașe și este utilizat în construcții. Amestecat cu nisip, pietriș și apă, face priză și rezultă betonul (armat, dacă este turnat pe un schelet de oțel), un material foarte rezistent și foarte dur.

13. ALTE COMBINAȚII ALE SILICIULUI

Sulfura de siliciu, SiS_2, se obține prin topirea, în lipsa aerului, a Si cu S.

Nitrura de siliciu, Si_3N_4, rezultă din Si și N_2 la temperaturi ridicate.

Carbura de siliciu (carborundul), SiC, se obține din cuarț și cocs, în cuptoare cu electrozi de cărbune, la 2000°. Are o structură covalentă, ca a diamantului și de aceea este foarte dură. Este utilizată pentru confecționarea pietrelor de polizor și pulberii de șlefuit iar sub formă de bare circulare, ca rezistențe în cuptoare electrice, sub denumirea de bare de silită sau silundum. Este inertă chimic.

Siliciurile sînt • ionice (ale metalelor puternic electropozitive), corespunzînd regulii valențelor și • covalente (ale metalelor tranziționale), cu structuri cristaline ca ale aliajelor și combinațiilor intermetalice și cu compoziții care nu corespund regulii valențelor (de ex., $Cu_{15}Si_4$, Cu_5Si, Mn_3Si, $MnSi_2$ etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Elementele grupei IIIa

1. CARACTERISTICI GENERALE

Element şi simbol	Bor, B	Aluminiu, Al	Galiu, Ga	Indiu, In	Taliu, Tl
Număr atomic, Z	5	13	31	49	81
Masă atomică, A	10,81	26,98	69,72	114,82	204,37
Electroni de valenţă	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Rază metalică, (Å)	0,91	1,43	1,39	1,66	1,71
Raze: atomică, covalentă şi cationică, E^{3+}, (Å)	0,83/0,20	1,26/0,57	1,27/0,62	1,44/0,92	—/1,05
Energie de ionizare, eV	8,296	5,984	6,00	5,785	6,105
Abundenţă, % atomice	$5 \cdot 10^{-4}$	5,5	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$
Stări de oxidare	3+	3+	(1+, 2+) 3+	(1+, 2+), 3+	1+, 3+
P.t. şi p.f., °C	2300/2550	660/2500	30/2230	156/2000	303/1460

● Elementele grupei IIIa au trei electroni de valenţă. ● Borul hibridizează sp^2 sau sp^3 (în aducţii cu donori de electroni), formînd legături covalente. Taliul se leagă, în combinaţii, electrovalent. Celelalte elemente se leagă covalent cu halogenii, azotul şi carbonul şi electrovalent, în multe combinaţii cu oxigenul. ● Borul, fiind în perioada 2, este nemetal în stare elementară, are o structură cristalină complicată, puternic covalentă, fapt pentru care are duritate şi p.t. mari; combinaţiile sale sînt tipic nemetalice. ● Celelalte elemente sînt metale, cu caractere metalice dar cu puncte de topire joase. Au structuri metalice. Combinaţiile Al, Ga şi In au un caracter intermediar iar ale Tl, sînt tipic metalice. ● B, Al şi Ga sînt deficiente în electroni; hibridizînd sp^2, rămîn cu un orbital p vacant pe care tind să şi-l populeze. Borul formează legături duble $\pi(pp)$ folosind un dublet de electroni neparticipanţi ai O, F, Cl şi N, ca în $B(OH)_3$, BF_3 etc. B, Al şi Ga pot forma legături de trei centre, B...H...B etc. ca în B_2H_6, Al_2Cl_6, Ga_2Cl_6 etc., sau de mai multe centre (B în borani şi în borul ele-

Scanned with OKEN Scanner

mentar). Al şi B, prin complexare cu donori de electroni, formează ioni complecşi (de ex., $[AlCl_4]^-$ şi $[BH_4]^-$). ● Borul nu formează cationi B^{3+} sau săruri cu oxiacizii; cu oxigenul dă combinaţii covalente şi poliboraţi. Aluminiul formează, cu oxigenul, combinaţii covalente (N.C. = 4) (de ex., în anionii aluminosilicaţilor). În soluţii apoase sărurile sale disociază în ioni Al^{3+}, coordinaţi cu H_2O, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

2. BORUL

Stare naturală: Există doar combinat ca $B(OH)_3$ — acid boric—, în scoarţa terestră şi ca un mineral cu compoziţia boraxului, $Na_4B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Obţinere: ● Bor impur rezultă din reducerea B_2O_3 cu Na, K, Mg sau Al, la temperaturi ridicate. ● Bor pur se obţine prin descompunerea diboranului, la 700°, în atmosferă inertă.

Proprietăţi: Este cristalin, dur ca diamantul, opac, cenuşiu, cu aspect şi luciu metalic, semiconductor, insolubil în solvenţi, inert chimic. Arde în oxigen, la peste 700°, dînd B_2O_3. La peste 900° se combină cu halogenii, dînd halogenuri (BCl_3 etc.) şi cu azotul dînd nitruri (BN). HNO_3 şi apa regală îl oxidează la $B(OH)_3$. Cu NaOH, prin topire, formează borat de sodiu. Cu metalele formează boruri, unele refractare (TiB_2 şi ZrB_2, p.t. ~ 3000°) şi combinaţii intermetalice. Carbura de bor, B_4C se topeşte la 2350° şi este cel mai dur compus (zgîrie şi diamantul).

3. HIDRURILE BORULUI (BORANII)

BH_3 nu există. Se cunosc polimeri. Se obţin prin reacţii complicate.

Diboranul, B_2H_6, se obţine din tetraboran, B_4H_{10}. Este un gaz; omologii săi sînt lichizi; decaboranul este solid şi singurul stabil în prezenţa oxigenului. Boranii sînt reactivi, nestabili şi se aprind în aer. În diboran există orbitali moleculari care leagă trei atomi, prin doi electroni (legături de trei centre).

Scanned with OKEN Scanner

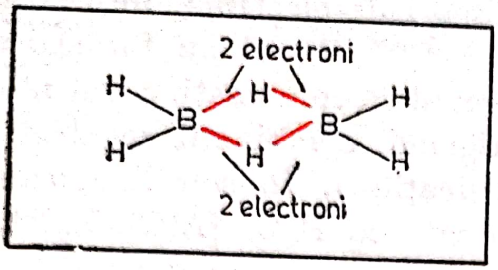


Fig. 105. — Structura diboranului B_2H_6

Cu apa şi cu hidroxizii alcalini dau acid boric şi boraţi. Cu hidrurile metalelor alcaline dau **hidroboraţi:** $2Li^+H:^- + B_2H_6 \rightarrow 2Li^+[BH_4]^-$. Prin legarea atomilor de bor între ei, pot forma **structuri policiclice.** Din borani şi acetilenă rezultă **carborani** (de ex., $B_{10}C_2H_{12}$).

4. HALOGENURI

Fluorura de bor, BF_3, este un gaz sufocant care se obţine din B_2O_3 şi HF. Prin hidroliză dă $B(OH)_3$. Cu HF formează acid fluoroboric, $H[BF_4]$ iar cu fluorurile ionice, fluoroboraţi. BCl_3 şi BBr_3, sînt lichide iar BI_3, solidă.

5. COMPUŞI CU OXIGENUL

Oxidul de bor, B_2O_3, este o sticlă incoloră, rezultată prin calcinarea la roşu a $B(OH)_3$. Cu apa formează acid boric. În stare topită, dizolvă oxizi metalici, dînd boraţi. Topit cu cărbune, în cuptor electric, formează carbura de bor, B_4C.

Acidul boric (ortoboric), $B(OH)_3$, se prepară din poliboraţi şi acizi tari:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 4B(OH)_3 + 2NaCl.$$

Este cristalin, solubil în apă caldă. Este un acid slab; nu cedează un proton apei, ci formează un hidroxi-anion, $[B(OH)_4]^-$. Prin încălzire, elimină apă şi formează **acizi metaborici,** polimeri, $(HBO_3)_n$. **Boraţii** (orto, meta-, poliboraţii) alcalini, sînt solubili în apă.

Boraxul (tetraborat de sodiu), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, conţine ioni $(B_4O_7^{2-})_n$ şi se obţine prin topirea acidului boric cu carbonat de sodiu.

Scanned with OKEN Scanner

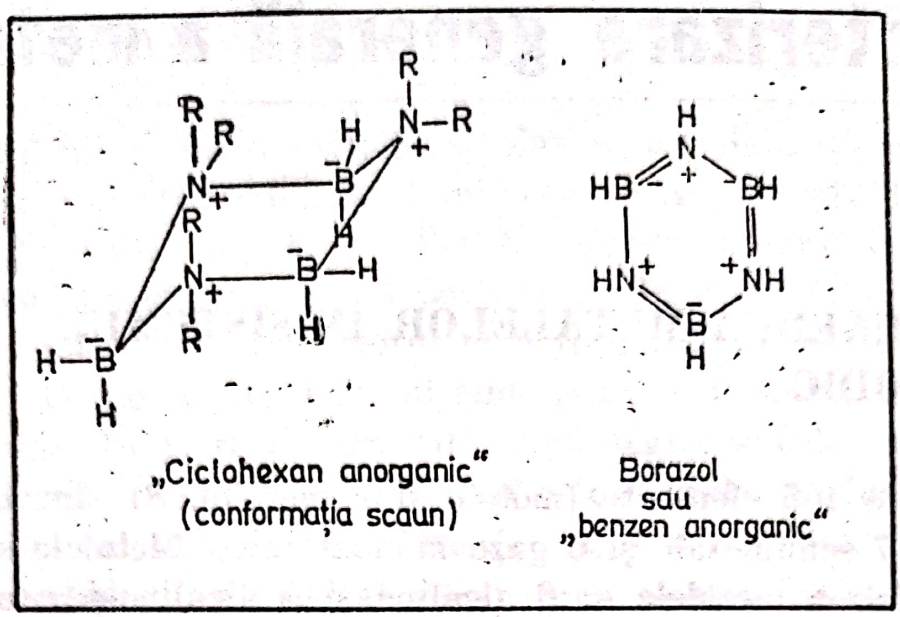


Fig. 106.

Cristalele sale sînt mari, incolore, transparente, solubile în apă caldă.

Borul formează, cu azotul și fosforul, **compuși ciclici,** asemănători cu cei organici.

6. UTILIZĂRI

● Borul elementar: în metalurgie (crește duritatea oțelurilor); în semiconductori (de siliciu și germaniu). ● Nitrura de bor: la creuzete rezistente la temperaturi înalte; la căptușirea camerelor de ardere ale motoarelor cu reacție. ● Boranii: combustibili pentru motoare cu reacție (degajă multă căldură). ● Carbura de bor: abraziv, pietre de polizor. ● Acidul boric: agent de conservare în industria alimentară; la încărcarea condensatorilor electrolitici (plus borat de amoniu). ● Boraxul: la sticle speciale, emailuri, pulbere de sudură (dizolvă oxizii metalici); la ignifugarea și apretarea țesăturilor; în cosmetică (pudre, alifii, săpunuri).

Scanned with OKEN Scanner

Caracterizare generală a metalelor

1. DISPUNEREA METALELOR ÎN SISTEMUL PERIODIC

Din cele 105 elemente (metale şi nemetale), 81 sînt metale, 11 nemetale, 7 semimetale şi 6 gaze monoatomice. Metalele sînt repartizate astfel: ● **metalele s,** 6 alcaline şi 6 alcalino-pămîntoase, în grupele Ia şi IIa; **metalele p,** 5 pămîntoase în grupa IIIa, staniul şi plumbul în grupa IVa, bismutul în grupa Va şi poloniul în grupa VIa; **metalele d,** tranziţionale şi **f,** lantanide şi actinide, în subgrupele Ib—VIIIb. Trecerea între metale şi nemetale o fac semimetalele: bor, siliciu, germaniu, staniu, arsen, stibiu şi telur.

Electropozitivitatea creşte ● în grupele principale, de sus în jos, ● în cele secundare invers ● iar în perioade, de la dreapta la stînga. Franciul este cel mai electropozitiv.

2. PROPRIETĂŢILE ŞI STRUCTURA METALELOR

Metalele au **proprietăţi metalice,** generate de legătura metalică, şi **particulare,** determinate de structura şi proprietăţile atomilor şi ionilor lor. Proprietăţile metalelor se grupează în fizice, mecanice şi chimice.

În afară de mercur, care este lichid, toate metalele sînt solide, cristalizate în reţele compacte, cubice cu feţe centrate, cubice centrate intern şi hexagonale. Sînt alcătuite din conglomerate de cristalite (mozaicuri), vizibile la microscop, după tratarea suprafeţei metalice cu un acid şi şlefuire. Tratamentele termice, mecanice şi alierea modifică structura şi orientarea cristalitelor şi deci, proprietăţile metalelor.

Scanned with OKEN Scanner

3. PROPRIETĂȚI FIZICE

Metalele au **luciu metalic** și sînt **opace** datorită electronilor mobili care reflectă radiațiile luminoase. Au **culoare alb-cenușie** (proaspăt lustruite) deoarece reflectă aproape integral lumina vizibilă, cu excepția cîtorva care absorb masiv lumina (ferul este negru) sau numai unele radiații (cuprul este roșu-arămiu fiindcă absoarbe radiația verde iar aurul și cesiul sînt galbene deoarece o absorb pe cea albastră). În stare fin divizată, sînt negre. Unele sînt **ușoare** ($d < 5$) (de ex., metalele alcaline) iar altele, **grele.** Unele sînt **moi** (sodiul, plumbul etc.), altele **dure** (crom, wolfram etc.). Metalele pot fi: **fuzibile** (metalele alcaline), **greu fuzibile** (fierul) și **refractare** (wolfram, platină etc.); **maleabile** (laminate, forjate etc.) și **ductile** (trase în fire prin filiere); **paramagnetice** (metalele alcaline, aluminiul, cromul etc.), **diamagnetice** (bismut, staniu, plumb etc.) și **feromagnetice** (fierul, cobaltul, nichelul etc.).

Toate metalele sînt **conductibile termic** și **electric.** Conductibilitatea electrică crește prin micșorarea temperaturii, pînă cînd se atinge conductibilitatea maximă denumită **supraconductibilitate.** Cele mai conductibile metale sînt argintul, cuprul, aurul și aluminiul.

Pot forma aliaje, soluții solide, combinații intermetalice și faze intermediare. Proprietățile metalice dispar după vaporizarea metalului.

4. PROPRIETĂȚI MECANICE

Elasticitatea este proprietatea metalelor de a se deforma sub acțiunea solicitărilor mecanice (alungire, presare, flambare, îndoire etc.) și a-și reveni la forma inițială, după încetarea solicitării. **Rezistențele mecanice** (la solicitări) ale metalelor sînt diferite (de ex., plumbul, mici, — fierul, mari). **Plasticitatea** consemnează menținerea deformării, după încetarea solicitării, dacă aceasta a întrecut rezistența mecanică a metalului.

Scanned with OKEN Scanner

5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

● Metalele sînt **electropozitive** (cedează uşor electroni) şi trec în ioni pozitivi. Ionizarea lor este un proces endoterm. Deoarece cedează electroni, au un **caracter reducător.**

● **Seria tensiunilor electrochimice** (potenţialelor normale) denumită iniţial, seria Beketov-Volta, permite aprecierea activităţii chimice a metalelor, în soluţii, faţă de apă, acizi, hidroxizi, săruri etc. Metalele mai importante se înscriu în ordinea: Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Al, Mg, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H_2, Cu, Bi, Sb, Hg, Ag, Pt, Au. Fiecare metal şi hidrogenul dislocuiesc din săruri (în soluţie) metalele care le urmează în serie şi sînt dislocuite de cele care le preced. Un metal este mai activ (formează mai uşor ioni care se pot reduce mai greu) dacă este mai la începutul seriei. Metalele din stînga hidrogenului se numesc metale comune (se oxidează uşor cu apa iar cu acizii formează combinaţii stabile); cele din dreapta lui se numesc nobile (au o activitate chimică redusă şi proprietăţi oxidante).

● Metalele **reacţionează cu elementele electronegative,** de la care acceptă electroni, formînd halogenuri, oxizi, hidroxizi, sulfuri, nitruri etc. Oxizii au proprietăţi bazice. Metalele de după H_2 (seria tensiunilor) se oxidează la temperaturi înalte iar Ag, Au şi Pt sînt inoxidabile. Oxizii a căror căldură de formare este mare (de ex., CaO) nu se reduc cu H_2.

● Cu **hidrogenul,** formează **hidruri ionice,** care conţin ionul $H:^-$ (metalele grupelor Ia şi IIa), **covalente** (metalele grupelor III, IV, V şi VI) şi **interstiţiale,** cu caracter metalic şi compoziţii variabile care nu respectă regulile valenţei (metalele tranziţionale).

● Unele metale (Al, Mg) **reduc oxizii metalici la metale.**

● Metalele din stînga hidrogenului (seria tensiunilor) **reacţionează cu acizii dînd săruri** iar cele din dreapta lui, numai cu oxiacizii.

● Metalele foarte electropozitive **reacţionează cu apa dînd hidroxizi.**

Scanned with OKEN Scanner

● Cîteva metale (Be, Al, Zn) **reacționează cu hidroxizii alcalini,** în soluție, dînd săruri ale hidroxianionilor complecși (de ex., tetrahidroxialuminat de sodiu, $Na^+[Al(OH)_4^-]$).

6. ALIAJE

Aliajele sînt materiale cu proprietăți asemănătoare metalelor, care se obțin prin dizolvarea reciprocă a două sau mai multe metale. Metalele învecinate în sistemul periodic formează soluții solide iar cele mai îndepărtate, combinații intermetalice. Aliajele au puncte de topire mai joase, durități și rezistențe mecanice și chimice mai mari decît metalele din care provin.

Se obțin ●prin amestecarea aliajelor topite sau dizolvarea metalelor și aliajelor ajutătoare, într-un metal topit, ● prin topirea minereurilor sau ● prin reducerea amestecurilor de oxizi.

Exemple de aliaje: **alama** (Cu și Zn), țevi, robinete, aparate; **bronzul** (Cu și Zn), cuzinețti, lagăre, angrenaje, statui; **aliaje pentru lipirea metalelor** (Pb și Zn, Pb și Sn, Cu și Zn); **aliaje pentru litere de tipar** (55% Pb, 25% Sb, 20% Sn); **aliaje pentru electrotehnică** (oțel pentru tole de transformator, 0,3% C și 0,5% Si, nichelina, 60% Cu, 20% Ni și 20% Zn); **amalgame** (Hg și metale).

7. COROZIUNEA

Este un proces de distrugere lentă a unor metale sau aliaje, ca urmare a reacțiilor chimice de pe suprafața lor, provocate de agenți chimici externi. Depinde de caracteristicile metalului, de puritatea sa, de natura suprafețelor și de natura și concentrația agenților chimici externi.

Coroziunea se divide în **coroziune chimică** (metal și soluții de neelectroliți sau gaze) și **coroziune electrochimică** (metal și soluții de electroliți). Fierul ruginește în aerul umed, mai rapid în prezența unor acizi (H_2CO_3) sau săruri ($MgCl_2$) și mai lent în prezența altor săruri (Na_2CO_3) sau a unor substanțe organice. Protecția contra coro-

Scanned with OKEN Scanner

ziunii se realizează • prin folosirea metalelor necorodabile în mediul respectiv, • prin utilizarea inhibitorilor şi • prin acoperirea metalelor cu un strat protector, metalic sau organic.

8. METODE GENERALE DE OBŢINERE A METALELOR

În natură, marea majoritate a metalelor se găsesc sub formă de **minerale,** alături de alte minerale, în **minereuri** sau **roci.** Metalul reprezintă **partea utilă** iar restul **partea sterilă** sau **gangă.**

Minereurile **se concasează şi se macină** în concasoare şi mori şi **se îmbogăţesc** în mineral util, prin spălare, flotaţie, separare magnetică etc. **Separarea metalelor** din minereuri se numeşte **metalurgie.** Ea include **procedee pirometalurgice** (topirea, prăjirea, distilarea), **procedee hidrometalurgice** (spălare, clorurare, dezagregare alcalină etc.) şi **procedee electrometalurgice** (electroliza soluţiilor sau topiturilor).

Din punct de vedere chimic, metodele de obţinere a metalelor se clasifică astfel: • **Metoda descompunerii termice:** se bazează pe faptul că orice combinaţie chimică se descompune la o temperatură suficient de înaltă, cu atît mai joasă, cu cît metalul este mai puţin electropozitiv. • **Metoda electrolitică:** cationii se descarcă la catod. Metalele foarte electropozitive (din grupele Ia, IIa şi IIIa) se obţin prin electroliza combinaţiilor lor topite; cele care nu reacţionează cu apa, prin electroliza soluţiilor apoase a sărurilor lor. Tot astfel se realizează galvanizări (nichelări, argintări, cromări etc.) şi purificarea (rafinarea) metalelor • **Metoda dislocuirii:** • oxizi metalici + H_2, la cald; • metale slab electropozitive (Cu, Ag, Au, metale platinice) + + agenţi reducători (hidrazină, hidroxilamină, formaldehidă, glucoză etc., în soluţie bazică); • metal slab electropozitiv + metal foarte electropozitiv; • oxizi metalici + cărbune (şi adaosuri pentru formarea zgurei şi aer, ca la furnalele înalte), la temperaturi înalte; ultima metodă nu poate fi folosită la metalele care formează carburi (grupele Ia, IIa, IIIa şi unele metale tranziţionale, ca Mn, Cr, W, Ti etc.); • dislocuirea prin alte metale, în soluţie apoasă şi pe cale uscată; metalele avide de oxigen (Mg, Al) dislocuiesc alte metale din oxizii lor (aluminotermie etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Metalele grupei Ia

1. CARACTERISTICI GENERALE

Element	Litiu	Natriu	Potasiu	Rubidiu	Cesiu	Franciu
Simbol	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Număr atomic, Z	3	11	19	37	55	87
Masă atomică, A	6,939	22,99	39,1	85,47	132,9	[223]
Electroni de valenţă	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Rază atomică, (Å)	1,72	1,96	2,31	2,43	2,62	—
Raze, metalică şi cationică, (Å)	1,55/0,68	1,89/0,98	2,36/1,33	2,48/1,49	2,68/1,65	2,80/1,75
Energie de ionizare, eV	5,39	5,14	4,34	4,176	3,89	3,98
Densitate, g/cm³	0,53	0,97	0,85	1,5	1,9	—
Duritate (scara Mohs)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2	—
Abundenţă, % atomice	0,02	2,0	1,1	$4 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-5}$	—
Stări de oxidare	1+	1+	1+	1+	1+	1+
P.t. şi p.f., °C	179/1336	97,8/883	63,5/760	39,0/696	28,5/670	—

● Elementele grupei Ia pierd uşor unicul electron de valenţă şi trec în ioni pozitivi monovalenţi, cu configuraţie de gaz inert. ● Electropozitivitatea creşte de la Li la Fr. ● Toate combinaţiile lor sînt ionice. ● Litiul, element din perioada 2 are proprietăţi ceva mai diferite. Este mai puţin reactiv. Reacţionează lent cu apa iar omologii săi, violent. Formează hidrura, LiH, la 700°; celelalte, la circa 400°. Nu formează peroxizi şi superoxizi ci numai Li_2O. LiOH se descompune, la cald, în Li_2O şi H_2O; ceilalţi hidroxizi se vaporizează, la temperaturi înalte, fără descompunere. Litiul formează nitrură, Li_3N, acetilură, Li_2C_2 şi siliciură, Li_6Si_2. Li_2CO_3 se descompune termic, în Li_2O şi CO_2.

Scanned with OKEN Scanner

2. STARE NATURALĂ

Datorită reactivității mari, se găsesc numai în stare combinată. **Sodiul și potasiul:** ● în minerale (silicați), ● în apa mărilor și oceanelor (Cl^-, Na^+, K^+), ● în zăcăminte mari de ClNa (din evaporarea mărilor închise, în epoci geologice îndepărtate), ● în zăcăminte de $NaNO_3$ (salpetru de Chile), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (sare Glauber), $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (sodă) și ● în zăcăminte mai rare de KCl (silvină), $KCl \cdot NaCl$ (silvinită), carnalită și cainită. **Litiul:** mai puțin răspîndit, în minerale ca $LiAlSi_2O_6$ (spodumen) și $LiAl[PO_4F]$ (ambligonita). **Rubidiul și cesiul** însoțesc, în minerale, sodiul și potasiul. **Franciul:** element radioactiv, puțin abundent.

3. OBȚINERE

Metalele alcaline se obțin, la catod, prin electroliza hidroxizilor și clorurilor lor, în stare topită. Rubidiul și cesiul se obțin și prin reducerea hidroxizilor, cu magneziu sau calciu, în atmosferă inertă.

4. PROPRIETĂȚI FIZICE

Sînt foarte maleabile și moi (se pot tăia cu cuțitul). Proaspăt secționate, au luciu alb-argintiu (cesiul, galben), care dispare în aer. Au p.t. joase și densități mai mici decît ale apei. Vaporii lor sînt colorați: Na — purpuriu, K — verde-albăstrui, Rb și Cs — albaștri. Dau spectre de flacără diferite: Li — roșu-carmin, Na — galben, K — violet, Rb — roșu închis și Cs — albastru. În soluțiile albastre de amoniac lichid au aceleași proprietăți ca în stare pură. Na și Cs sînt elemente unitare; celelalte sînt pleiade de izotopi. Posedă și restul proprietăților metalice.

5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Fiind foarte electropozitive, reacționează energic cu elementele electronegative: ● În apă se topesc (excepție Li) dînd NaOH și H_2. ● Se păstrează sub petrol, deoarece reacționează cu oxigenul și cu

Scanned with OKEN Scanner

apa din aer. ● Se aprind în oxigen, spontan (Rb și Cs) sau după încălzire, dînd peroxizi ca Na_2O_2 iar litiul, oxid, Li_2O. ● Formează sulfuri (de ex., Na_2S). ● Litiul, cu N și cu C formează nitrură și acetilură. ● Încălzite slab, în curent de H_2, formează hidruri ionice, puternic reducătoare, cu ionul hidrură $H:^-$ (de ex., NaH). ● În stare topită, cu NH_3 formează amiduri ionice, care conțin ionul amidură $:\ddot{N}H_2^-$; acestea hidrolizează dînd NaOH și NH_3. ● Cu alcoolii dau alcoxizi (de ex., CH_3ONa) și hidrogen.

6. PROPRIETĂȚI FIZIOLOGICE

Na și K au un rol esențial în celulele vii: Na, la animale și K, la plante. Un om adult are nevoie de 5 g NaCl și 3 g KCl zilnic. Sodiul este prezent, ca NaCl, în serul sanguin iar potasiul, în globulele roșii. Plantele absorb potasiul din sol.

7. OXIZI, PEROXIZI, SUPEROXIZI ȘI OZONIDE

Metalele alcaline formează mai multe combinații cu oxigenul.

Oxizii, M_2O (Li, Na, K, Rb, Cs), rezultă din încălzirea peroxizilor, hidroxizilor, azotaților și carbonaților, cu metalul respectiv, în absența aerului. Sînt compuși ionici, de culoare albă, galbenă sau portocalie (Cs_2O). În aer trec în peroxizi (excepție Li).

Peroxizii, $M^+\left[:\ddot{O}-\ddot{O}:\right]^{2-}M^+$, sînt substanțe cristaline, ionice, cu ionul peroxid, O_2^{2-}, în rețea. Na_2O_2 se obține prin arderea Na în aer uscat. Cu apă multă dă peroxid de hidrogen, H_2O_2 și NaOH iar cu apă puțină, O_2 și Na_2O. Este utilizat în submersibile, nave spațiale, aparate de respirație, deoarece cu CO formează Na_2CO_3 iar cu CO_2, Na_2CO_3 și O_2. Soluția apoasă a Na_2O_2 este un decolorant al mătăsii, lînii etc.; acidulată cu H_2SO_4, prin distilare în vid, dă H_2O_2 pur. Na_2O_2 este un oxidant energic.

Scanned with OKEN Scanner

Superoxizii, $M^+\left[\ddot{O}\doteq\ddot{O}\right]^-$, cu un electron impar, paramagnetici, se formează prin arderea K, Rb şi Cs în aer uscat iar NaO_2, din Na_2O_2 şi O_2. Sînt oxidanţi energici. În apă dau H_2O_2 şi O_2.

Ozonidele, conţin ionul O^{3-}, paramagnetic şi se obţin din ozon şi hidroxizii K, Rb şi Cs.

8. HIDROXIZII ALCALINI

Se obţin din reacţia metalelor alcaline cu apa iar în industrie, prin electroliza soluţiilor apoase ale clorurilor sau prin caustificare. Cel mai utilizat este hidroxidul de sodiu sau soda caustică care se obţine, alături de clor, prin procedeul cu diafragmă sau prin cel cu catod de mercur.

Procedeul caustificării se bazează pe reacţia următoare: $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \xrightleftharpoons{\text{fierbere}} 2NaOH$ (soluţie) $+ CaCO_3$ (insolubil). Soluţia de NaOH se evaporează iar NaOH solid se topeşte la 500° şi se toarnă în forme.

Hidroxizii alcalini cristalizează în mai multe forme polimorfe. Au reţelele compuse din ioni M^+ şi OH^-. Aceiaşi ioni există şi în stare topită sau în soluţie. Sînt baze foarte puternice. Bazicitatea creşte de la LiOH la CsOH. Sînt substanţe albe, opace, higroscopice, care se topesc la temperaturi destul de joase (LiOH, 445°), foarte solubili în apă, cu degajare de căldură, avizi de apă, pe care o eliberează doar la topire şi care se volatilizează, la incandescenţă (cu excepţia LiOH).

Din reacţiile de neutralizare cu acizii, rezultă, după caz, săruri acide sau neutre. Se combină cu anhidride acide (de ex., CO_2) dînd săruri. Dislocuesc bazele mai slabe din sărurile lor. Dizolvă elementele amfotere (Al, Zn).

9. SĂRURILE METALELOR ALCALINE

Aproape toate sărurile, cu excepţia cîtorva de litiu, sînt solubile în apă, datorită hidratării ionilor.

Scanned with OKEN Scanner

Halogenurile sînt substanţe cristaline, fără apă de cristalizare, cu excepţia unor fluoruri. Au p.t. descrescătoare de la NaCl la CsCl. Deoarece solubilitatea NaCl variază puţin, cu temperatura, ea nu poate fi purificată prin recristalizare.

Sărurile cu oxianioni sînt solubile în apă, în afară de $Na[Sb(OH)_6]$, percloraţii de K, Rb şi Cs şi $[(C_6H_5)_4B]^-K^+$; $[(C_6H_5)_4B]^-Na^+$, sarea de sodiu a tetrafenilboratului este solubilă, fapt ce se utilizează la separarea analitică a Na de K. O sare importantă este carbonatul de sodiu (soda), Na_2CO_3, anhidră (soda calcinată) sau cristalizată, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Este o substanţă cristalină, foarte solubilă în apă, utilizată la neutralizarea acizilor şi în industria sticlei.

10. UTILIZĂRI

În stare elementară: ● la fabricarea Na_2O_2 şi ● a amidurii, care este transformată în cianură, ● ca reducător (Na) în sinteze organice, ● la aliaje Na — Ca — Pb, de turnare sau lagăre de vagoane, ● la lămpi monocromatice de mare randament, cu vapori de sodiu şi ● la fabricarea celulelor fotoelectrice (K şi Cs emit uşor electroni prin excitare cu lumină vizibilă).

NaOH: ● la fabricarea săpunului, ● a mătăsii artificiale din celuloză (procedeul cu vîscoză), ● la mercerizarea bumbacului şi ● în industria organică. KOH: ● la săpunuri lichide, ● la uscarea gazelor şi ● la adsorbţia CO_2. NaCl (sarea gemă): ● în alimentaţie, ● şi la obţinerea Na, Cl_2, NaOH etc. NaF: ● la fluorizarea apei. NaBr: ● sedativ al sistemului nervos. NaI: ● antireumatic. $NaNO_3$: ● îngrăşămînt, ● în pirotehnie şi ● la obţinerea HNO_3 (din salpetru). Na_2CO_3: ● nenumărate utilizări. $NaHCO_3$: ● în extinctoare, ● ca praf de copt şi ● în medicină. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$: ● în industria sticlei. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (borax): ● antiseptic. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (tiosulfat): ● agent anticlor. $NaK[C_4H_4O_6] \cdot 4H_2O$ (sarea Seignette), tartrat dublu de sodiu şi potasiu: ● în chimia analitică. ● Multe săruri de potasiu sînt utilizate ca îngrăşăminte (KCl, sarea potasică = = KCl + silvinită + cainită, sulfatul, azotatul, nitrofoska = = $(NH_4)_2HPO_4$ + KCl sau K_2SO_4, cenuşa paielor de secară, tulpinile de floarea soarelui).

Scanned with OKEN Scanner

Metalele grupei IIa

1. CARACTERISTICI GENERALE

Element	Beriliu	Magneziu	Calciu	Stronţiu	Bariu	Radiu
Simbol	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Număr atomic, Z	4	12	20	38	56	88
Masă atomică, A	9,01	24,31	40,08	87,62	137,34	[226]
Electroni de valenţă	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Rază atomică, (Å)	1,1	1,6	1,95	2,10	2,25	2,30
Raze, metalică şi cationică, (Å)	1,13/0,31	1,60/0,74	1,97/1,04	2,15/1,20	2,21/1,33	2,35/1,44
Energie de ionizare, eV	9,32	7,64	6,11	5,69	5,31	5,28
Stări de oxidare	2+	2+	2+	2+	2+	2+
Abundenţă, % atomice	0,001	1,4	1,5	0,008	0,005	$8 \cdot 10^{-12}$
Densitate, g/cm³	1,85	1,74	1,6	2,6	3,75	5,0
P.t. şi p.f., °C	1285/2970	651/1107	851/1482	770/1880	710/1640	960/1140

● Elementele grupei IIa cedează uşor cei doi electroni de valenţă şi trec în cationi divalenţi. ● Oxizii şi hidroxizii elementelor tipice ale grupei (Ca, Sr şi Ba) au proprietăţi intermediare între cele ale elementelor alcaline şi ale celor pământoase (grupa IIIa), motiv pentru care metalele grupei IIa se numesc alcalino-pământoase. ● Beriliul, din perioada 2, diferă ca proprietăţi de restul grupei şi se aseamănă cu aluminiul (grupa IIIa, perioada 3). În combinaţiile binare, el formează legături covalente (chiar în BeO şi BeF_2). Nu formează cationi Be^{2+} deoarece are raportul sarcină/rază cationică, mare (6,5), apropiat de al Al (6) şi polarizează anionii. Reacţionează slab cu acizii, se dizolvă în

Scanned with OKEN Scanner

alcalii, formează un oxid cu p.t. ridicat și un hidroxid amfoter. Celelalte elemente ale grupei, formează combinații ionice; cele ale magneziului au un caracter parțial covalent.

2. STARE NATURALĂ

Fiind foarte reactive, elementele grupei IIa apar, în natură, numai în stare combinată. **Beriliul:** $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (silicat) pur sau colorat verde cu urme de oxizi de crom (smarald, acvamarin). **Magneziul și calciul:** $MgCO_3$ — magnezită; $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ — dolomită; $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ — carnalită; $MgSO_4 \cdot H_2O$ — kieserită; $CaCO_3$ — calcar (piatră de var); $CaCO_3$ — marmoră, cretă (din scoici foraminifere), calcită, aragonită; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — ghips; $CaSO_4$ — anhidrită, fluorită, apatită, aragonită, alabastru etc. **Stronțiul:** $SrCO_3$ — stronțianită, $SrSO_4$ — celestină. **Bariul:** $BaCO_3$ — witerită, $BaSO_4$ — barită. **Radiul:** în minerale de uraniu (este radioactiv).

3. METODE DE OBȚINERE

Au fost obținute de H. Davy (1808), ca amalgame, prin electroliza hidroxizilor lor, în stare topită.

Metoda generală constă din electroliza clorurilor sau fluorurilor, în stare topită, obținute prin prelucrarea minereurilor. În cantități mai mari, se fabrică magneziul. O variantă constă din tratarea $MgCO_3$ cu HCl, urmată de electroliza $MgCl_2$, în stare topită, cu electrozi de grafit, rezultînd Mg și Cl_2. Este posibilă și reducerea MgO, cu cărbune, la 2000°. Celelalte metale se obțin prin electroliza clorurilor lor sau prin dislocuire cu sodiu metalic, din sărurile lor topite.

4. PROPRIETĂȚI FIZICE

Sînt metale alb-argintii (Mg) sau cenușii. Beriliul cristalizează într-o rețea hexagonală compactă, specială, magneziul în una hexa-

Scanned with OKEN Scanner

gonală, normală iar celelalte metale, în rețele cubice. Din acest motiv, densitățile scad de la Be la Ca și apoi cresc normal. Beriliul este dur (zgîrie sticla) iar celelalte metale sînt moi.

5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Au proprietăți de metale tipice, reacționînd energic cu elementele electronegative. ● Reactivitatea față de oxigen și apă, crește cu electropozitivitatea. Magneziul nu reacționează cu O_2 din aer, la temperatură joasă. Sub formă de panglică, sîrmă sau pulbere, aprins în aer, arde cu lumină orbitoare și cu fum alb (MgO) degajînd căldură mare, fapt utilizat în dislocuirea metalelor prin magneziotermie. ● Magneziul reacționează, numai amalgamat, cu apa rece. Aprins, reacționează cu vaporii de apă, dînd MgO și H_2. Calciul, stronțiul și bariul dau hidroxizi cu apa rece (se păstrează în petrol). ● Formează halogenuri, sulfuri, carburi, hidruri ionice (excepție BeH) și nitruri ionice. ● Beriliul are un caracter amfoter; se dizolvă în soluții concentrate de hidroxizi alcalini dînd berilat de sodiu, $Na[Be(OH)_3]$ și H_2. ● Cu NH_3, la cald, metalele alcalino-pămîntoase formează amiduri ionice (de ex., $Ca(NH_2)_2$) și H_2, în prezența unui catalizator de platină. Prin evaporarea soluțiilor acestora, rezultă hexammino-complecși $[M(NH_3)_6]$. ● Magneziul (așchii), se dizolvă în soluții anhidre, eterice, ale compușilor halogen-organici, dînd compuși Grignard, organomagnezieni (de ex., CH_3MgBr), utilizați în sinteze organice. Beriliul, compușii săi și cei solubili ai bariului, sînt toxici. Magneziul și calciul sînt indispensabili pentru viață.

6. OXIZI ȘI PEROXIZI

Oxizii se obțin prin calcinarea carbonaților (excepție BeO), la temperaturi de peste 900°. Piatra de var, în furnale înalte, se arde în amestec cu cărbune. Sînt mase albe, refractare (cu p.t. ridicate):

BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
2570°	2800°	2575°	2430°	1923°

Scanned with OKEN Scanner

MgO este o pulbere albă, afînată, denumită magnesia usta (magnezie arsă). În natură apare ca un mineral colorat verde, denumit periclas. Prin sinterizarea sa se obţin cărămizi refractare.

CaO (varul nestins), cu apa („stingerea varului") dă var stins, $Ca(OH)_2$. Din el se obţine carbura de calciu. Este utilizat la formarea zgurilor, în metalurgie.

Peroxizii (de ex., CaO_2, $Ba^{2+}[:\ddot{O}—\ddot{O}:]^{2-}$) se obţin din hidroxizi şi peroxid de hidrogen. Sînt substanţe albe, cristaline, cu ioni O_2^{2-} în reţea.

7. HIDROXIZII

Cei de Ca, Sr şi Ba, se obţin uşor, din oxizi şi apă, reacţiile fiind puternic exoterme. MgO reacţionează lent. $Be(OH)_2$ se obţine din soluţii, cu baze puternice. Prin încălzire trec în oxizi. Au reţele cristaline alcătuite din ioni M^{2+} şi OH^-, care se atrag puternic, fapt pentru care au o solubilitate şi bazicitate mai mică decît hidroxizii alcalini.

$Be(OH)_2$ are un caracter amfoter. Se dizolvă în hidroxizi alcalini dînd hidroxianioni: $[Be(OH)_3]^-$ şi $[Be(OH)_4]^{2-}$, tri- şi tetrahidroxiberilat.

$Ca(OH)_2$ rezultă la stingerea varului. Cu apă puţină (dar în exces faţă de cea necesară formării hidroxidului) se obţine „varul gras", un gel coloidal care formează, cu nisipul, o masă consistentă şi aderentă, numită mortar sau tencuială. Acesta se întăreşte prin pierderea apei şi prin carbonatare. Varul preparat cu prea puţină sau prea multă apă („înecat") nu are putere liantă. „Varul slab" conţine şi argilă. „Apa de var" este o soluţie bazică, apoasă de $Ca(OH)_2$. „Laptele de var", folosit la zugrăveli, este o suspensie de $Ca(OH)_2$ în apă. $Ca(OH)_2$ este ieftin şi folosit în industrie pentru neutralizarea acizilor.

Scanned with OKEN Scanner

8. HALOGENURI

În afară de ale beriliului, halogenurile metalelor alcalino-pământoase sînt compuse din ioni, în stare solidă și în soluție.

$MgCl_2$, cristalizează ca hexahidrat. Este foarte solubilă, higroscopică și se folosește la prepararea unui chit.

$CaCl_2$ este o substanță albă, foarte higroscopică, utilizată ca agent de uscare a gazelor. Cu NH_3 formează $CaCl_2 \cdot 8NH_3$. Rezultă ca deșeu în procesul Solvay. CaF_2 se găsește în natură și este utilizată pentru obținerea combinațiilor fluorului.

9. SĂRURI CU OXIACIZII

Azotații sînt solubili, sulfații nu sînt. Cîteva dintre oxisărurile metalelor alcalino-pământoase sînt următoarele: **sulfatul de beriliu, $[Be(H_2O)_4]SO_4$; carbonatul de beriliu, $[Be(H_2O)_4]CO_3$; sulfații de magneziu, $MgSO_4$, monohidrat și heptahidrat** (sare amară); **percloratul, $Mg(ClO_4)_2$,** agent de uscare a gazelor; **fosfatul de magneziu-amoniu, $(NH_4)_2MgPO_4 \cdot 6H_2O$** precipită din soluții amoniacale ale Mg^{2+}, trece prin calcinare în **pirofosfat, $Mg_2P_2O_7$** și servește la dozarea magneziului; **sulfatul de calciu (anhidrita), $CaSO_4$; ghipsul $CaSO_4 \cdot 2H_2O$,** trece la 100°—170° în semihidrat, $CaSO_4 . 1/2H_2O$ (ipsos) care, cu apa, se întărește rapid mărindu-și puțin volumul și este utilizat în construcții, la mulaje etc.; **carbonatul de calciu, $CaCO_3$,** alb, insolubil în apă, trece, în prezența CO_2 și H_2O în **bicarbonat, $Ca(HCO_3)_2$,** reversibil; (bicarbonații, sulfații și clorurile de calciu și magneziu fac apele, dure); **carbonatul de bariu, $BaCO_3$; sulfatul de bariu, $BaSO_4$,** insolubil în apă și acizi, utilizat ca pigment alb în vopsele de ulei (blanc fixe) și la fabricarea hîrtiei lucioase deoarece are o mare putere de acoperire și în radiografia medicală.

10. IDENTIFICARE

Metalele alcalino-pământoase dau spectre de flacără caracteristice: Ca — roșu-cărămiziu, Sr — roșu-carmin, Ba — galben-verzui și Ra — roșu. Ionii Ca^{2+} sînt precipitați de CO_2 ca $CaCO_3$ iar ionii Ba^{2+} de către SO_4^{2-}, ca $BaSO_4$.

Scanned with OKEN Scanner

11. PROPRIETĂȚI FIZIOLOGICE

Calciul face parte din scheletul vertebratelor, ca $Ca_3(PO_4)_2$. Magneziul intră în compoziția clorofilei.

12. UTILIZĂRI

Beriliul: la construcția reactoarelor nucleare și în aliaje dure, cu cuprul.

Magneziul: la aliaje ușoare pentru industria aeronautică: magnaliul (3—20% Mg și Al), duraluminiul (3—5% Cu, 1% Mg, 0,5—0,8% Mn și Al) metalul electron (90% Mg, Al, Zn, Cu, Mn și Si), cu densitate mică (1,8) și rezistent la solicitări mecanice, la soluții alcaline și la HF.

Scanned with OKEN Scanner

Metalele grupei IIIa

1. GENERALITĂȚI

Borul este nemetal. Aluminiul, galiul, indiul și taliul sînt metale. Configurația electronică a straturilor de valență este ns^2np^1. B și Al promovează ușor un electron s într-un orbital p, pentru a forma orbitali hibrizi s^1p^2. De aceea ele apar, în combinații, predominant în starea de oxidare 3+ iar celelalte elemente ale grupei, mai mult monovalente. Valența maximă pozitivă 3+ se manifestă, mai ales, în combinațiile cu halogenii și cu oxigenul.

Cedează ușor trei electroni (excepție B), trecînd în cationi M^{3+}. Formează combinații cu trei covalențe s^1p^2 și legături coordinative în care atomii lor sînt acceptori de electroni, cu N.C. 4 și 6 (Al).

Hidrurile sînt moleculare și polimere. Oxizii sînt diferiți: B_2O_3 este anhidridă acidă, Al_2O_3 este amfoter ca și Ga_2O_3, In_2O_3 și Tl_2O_3 iar Tl_2O este puternic bazic. În săruri au caracter electropozitiv (excepție B). Formează săruri duble (sulfați dubli sau alauni).

Sînt mai puțin reactive deoarece au trei electroni de cedat.

Cel mai important element al grupei este aluminiul.

2. ALUMINIUL

Este cel mai răspîndit metal, în natură (7,45% din scoarța terestră) și al treilea ca element, după oxigen și siliciu. Apare numai în combinații, în special ca aluminosilicați (feldspați, mică etc.) și ca argile, ca Al_2O_3 (corindon, rubin, safir), ca oxihidrat AlO(OH) (bauxită, diaspor), ca $Al(OH)_3$ (hidrargilită), ca crisoberil, spinel și $Na_3[AlF_6]$ (criolită).

Scanned with OKEN Scanner

3. METODE DE OBȚINERE

Aluminiul poate fi dislocuit din halogenuri, de către metalele alcaline.

Industrial, aluminiul se fabrică, în cantități mari, prin electroliza aluminei (Al_2O_3), în stare topită. Alumina se extrage din bauxite lipsite de silice și oxizi de fer, prin procedeul Bayer. Bauxitele se calcinează, se macină și se dizolvă în soluție de NaOH 40%, în autoclave, la 160°—180° și 4—6 atm. Tetrahidroxialuminatul de sodiu $Na[Al(OH)_4]$, din soluție, se filtrează de noroaiele roșii (impurități de fier, silice etc.). Din filtrat se precipită cu CO_2, hidroxidul de aluminiu, care se separă prin filtrare. Prin tratarea filtratului care conține Na_2CO_3, cu $Ca(OH)_2$, se regenerează NaOH. (Soluția de $Na[Al(OH)_4]$ poate fi diluată și însămînțată cu bayerită, $Al(OH)_3$; precipitatul de $Al(OH)_3$ format se separă prin filtrare, iar filtratul se poate reutiliza). Hidroxidul de aluminiu este trecut în alumină pură, Al_2O_3, prin calcinare în cuptoare rotative, la 1200°. Electroliza aluminei se face în amestec cu criolită pentru a coborî temperatura de topire de la 2050° la 980°. Căldura de topire este asigurată de trecerea curentului electric. Cuva electrolizorului (oțel căptușit cu grafit) constituie catodul. În topitură se introduc anozii (blocuri de grafit care se consumă și se înlocuiesc periodic). Se utilizează un curent de 50000 A.

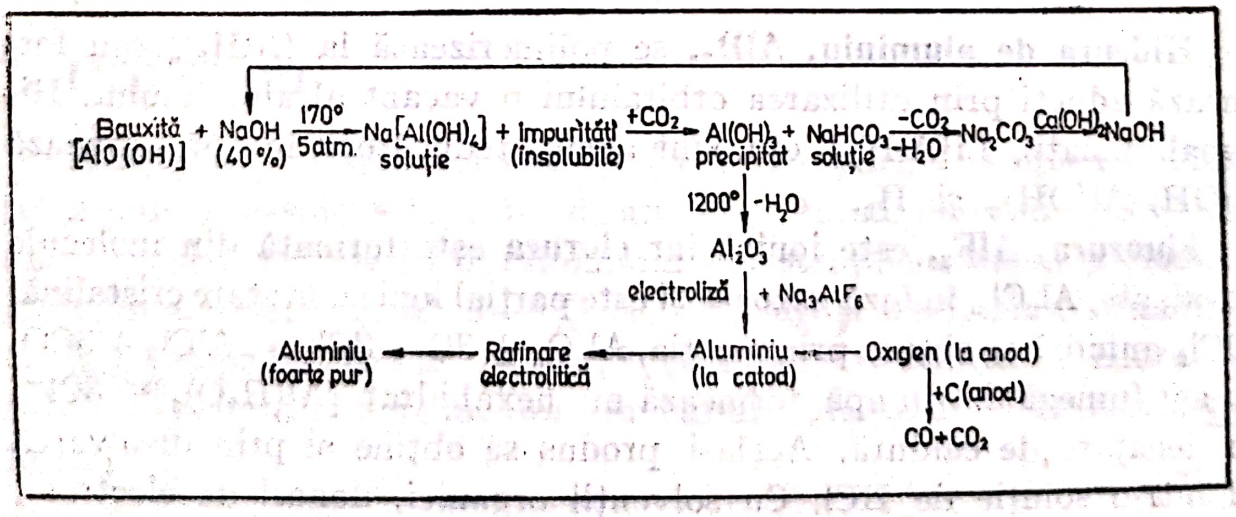


Fig. 107. — Schema procesului de obținere a aluminiului

Scanned with OKEN Scanner

Aluminiul topit se acumulează la fundul cuvei. La anod se degajă O_2 care, cu acesta, trece în CO și CO_2. Aluminiul obținut se rafinează pe cale electrolitică.

4. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Aluminiul este un metal alb-argintiu, maleabil, ductil cu conductibilitate termică și electrică mare, cu p.t. 660° și $d = 2{,}7$ g/cm³, cristalizat în rețele cubice cu fețe centrate.

Are un caracter electropozitiv accentuat. Reacționează energic cu halogenii și cu sulful (dînd halogenuri ca $AlCl_3$ și Al_2S_3). În blocuri masive nu arde în aer datorită conductibilității termice mari. Sub formă de pulbere sau folii, arde cu lumină orbitoare și degajare mare de căldură, dînd Al_2O_3. „Termitul" (amestec de Al și Fe_3O_4) arde, atingîndu-se o temperatură de 2400°. Avînd afinitate mare pentru oxigen, dislocuiește metalele din oxizi, printr-o reacție foarte exotermă și rapidă (aluminotermie). Se acoperă cu oxid și nu reacționează cu apa decît amalgamat, caz în care formează $Al(OH)_3$ și H_2. Se pasivizează în HNO_3. Cu ceilalți acizi tari, diluați, formează săruri. Cu NaOH și KOH, dă aluminați, $Na[Al(OH)_4]$ și H_2. Formează nitrura, AlN și fosfura, AlP (combinații covalente). Dislocuiește metalele mai puțin active (de ex., Hg) din sărurile lor.

5. HIDRURI ȘI HALOGENURI

Hidrura de aluminiu, AlH_3, se polimerizează la $(AlH_3)_n$ sau formează aducți prin utilizarea orbitalului p vacant al aluminiului. Hidroaluminații, $Li[AlH_4]$, etc. sînt agenți reducători; în apă formează LiOH, $Al(OH)_3$ și H_2.

Fluorura, AlF_3, este ionică iar **clorura** este formată din molecule covalente, Al_2Cl_6, în fază gazoasă și este parțial ionică, în stare cristalină. $AlCl_3$ anhidră se obține prin reacția, $Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3 + 3CO$. În aer fumegă iar în apă formează un hexahidrat $[Al(H_2O)_6]^{3+}\ 3Cl^-$, cu degajare de căldură. Același produs se obține și prin dizolvarea Al într-o soluție de HCl. Cu solvenții organici, donori de electroni, $AlCl_3$ formează aducți ca, $R_2\ddot{O}{:}AlCl_3$, $(R)_3N{:}AlCl_3$ etc.

Scanned with OKEN Scanner

6. COMPUȘI OXIGENAȚI

Oxidul, Al_2O_3, oxi-hidroxidul, AlO(OH) și hidroxidul, $Al(OH)_3$ există, fiecare, în două modificații cristaline α și γ. • $Al(OH)_3$ este un gel alb, greu filtrabil care se obține din soluția unei sări de Al, cu o bază (NH_3, NaOH etc.). Are un caracter amfoter. În natură există cristalizat, cu numele de hidrargilită (bayerită, la fabricarea Al_2O_3). • AlO(OH) rezultă prin deshidratarea lentă a hidrargilitei (în natură, boemită și diaspor). • Oxizii, α — Al_2O_3 (corindon) și γ — Al_2O_3 sînt pulberi albe, cu p.t. ridicate (~ 2000°), insolubili în apă și acizi. În natură o varietate cenușie, se exploatează minier; colorat albastru, se numește safir iar roșu, rubini (pietre prețioase). Corindonul impur servește ca pulbere de șlefuit și la fabricarea pietrelor de polizor, cărămizilor refractare, lagărelor pentru aparaturi fine și ceasornice, laserelor etc. γ — Al_2O_3 are proprietăți absorbante pentru apă și alte substanțe și servește drept catalizator în diverse reacții și adsorbant în cromatografia în fază lichidă.

Oxizii micști cu formula generală $M^{II}Al_2O_4$ se numesc spineli.

Sulfatul de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, se obține din $Al(OH)_3$ și H_2SO_4, este alb, cristalizat, solubil în apă (soluția are reacție acidă datorită hidrolizei, ca orice sare de aluminiu) și utilizat la încleierea hîrtiei și în tăbăcărie.

Alaunul de Al și K, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ este alb, cristalin iar în soluție pare un amestec de doi sulfați.

7. UTILIZĂRI

Aluminiul: • conductor electric (Al foarte pur), • recipienți industriali și de uz casnic, • folii fine de ambalaj, • aluminotermie (obținerea unor metale), • aliaje ca duraluminiul (rezistență mecanică și chimică mare, în aeronautică, Al, 3—5% Cu, 1% Mg și 0,8% Mn), siluminiul (12% Si, la piese turnate) etc. Al_2O_3 și $AlCl_3$: • catalizatori. Hidrurile, sulfatul, alaunul: • reducători în chimia organică, • la fabricarea hîrtiei.

Scanned with OKEN Scanner

Metalele grupei IVa

1. CARACTERISTICI GENERALE

Germaniul are un caracter intermediar iar staniul și plumbul sînt electropozitive, manifestînd proprietăți de nemetal doar în cîteva combinații.

Ge, Sn și Pb au configurația electronică a stratului de valență ns^2np^2. Ele formează două serii de combinații: bivalente, la care participă numai cei doi electroni p și tetravalente, la care contribuie și electronii s. Combinațiile tetravalente sînt mai stabile. Oxizii și hidroxizii au un caracter amfoter.

2. GERMANIUL

Se obține prin precipitare, sub formă de GeO_2, din minerale naturale ca germanitul și arghiroditul. GeO_2 se dizolvă în Cl din care se distilă tetraclorura, $GeCl_4$, foarte pură. Aceasta, prin hidroliză trece în GeO_2 care, redus cu H_2 sau C, la cald, produce metalul.

Germaniul are aspect metalic, cu cristale cubice, alb-argintii, dure și casante. Este un semiconductor, înlocuind, sub formă de piese miniaturale, tuburile electronice. Are o comportare chimică tranzitorie, între a siliciului și a staniului.

3. STANIUL

Denumit și cositor, se obține prin reducerea cu cărbune a SnO_2 (dioxid de staniu, casiterită). Se purifică prin topire.

Este un metal alb-argintiu, lucios, cu duritate și rezistență mecanică mică, foarte ductil și maleabil (se obțin foițe de staniol), cu p.t. 232° și p.f. ridicat (2275°). La temperatura obișnuită este stabil staniul

Scanned with OKEN Scanner

alb iar sub 20°, staniul cenuşiu (o formă alotropă), o pulbere fără aspect metalic. O vergea de staniu alb pîrîie caracteristic dacă este îndoită („strigătul staniului") datorită frecării cristalelor metalului.

Combinaţiile staniului bivalent se numesc „stanoase" iar ale celui tetravalent, „stanice".

Proprietăţi chimice. Este stabil în apă, acizi şi aer. La temperaturi superioare punctului de fierbere, în aer, se oxidează la SnO_2. Acizii tari îl dizolvă, rezultînd săruri; cu HNO_3 dă acid β-stanic, insolubil, reacţia fiind utilizată la analiza aliajelor de staniu. Se dizolvă în hidroxizi alcalini, la fierbere, formînd hexahidroxistanaţi ca $[Sn(OH)_6]^{2-}2Na^+$ şi H_2.

Utilizări: • la fabricarea tablei albe pentru cutii de conserve (tablă de fier decapată în H_2SO_4 şi înmuiată în staniu topit; • la aliaje ca bronzurile (Cu şi Sn), aliajul de lipit metale (Sn şi Pb, 90% Sn la lipituri fine în electrotehnică şi 20% Sn la lipirea ţevilor de instalaţii), aliajul pentru litere de tipar, pentru cuzineţi şi amalgame pentru oglinzi; • la serpentine pentru aparate de distilat; • la tuburi pentru paste; • foiţe de staniol şi • la spoitul vaselor.

Combinaţiile staniului divalent: • **Oxidul, SnO,** rezultă din încălzirea $Sn(OH)_2$ şi este o pulbere neagră, utilizată în vopsitorie. • **Hidroxidul, $Sn(OH)_2$,** este un precipitat alb, cu caracter amfoter (cu HCl dă $SnCl_2$ iar cu KOH, $K[Sn(OH)_3]$, hidroxistanatul de potasiu, un reducător puternic). • **Sulfura de staniu, SnS,** se obţine, la cald, din Sn şi S şi este o substanţă cafenie care se dizolvă în sulfură de amoniu galbenă dînd **tiostanat de amoniu, $(NH_4)_2SnS_3$.** • **Clorura, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$,** se obţine din HCl (soluţie) şi Sn şi este o substanţă albă, cristalină, uşor solubilă în apă, puternic reducătoare (ca şi alte săruri de Sn^{2+}) datorită tendinţei: $Sn^{2+} - 2e^- \rightarrow Sn^{4+}$.

Combinaţiile staniului tetravalent sînt mai stabile. • **Hidrura, SnH_4** este un gaz incolor, toxic. • **Dioxidul de staniu, SnO_2,** natural sau preparat, este un pigment alb utilizat la glazuri pentru faianţă şi porţelan, la emailuri şi la sticle cu aspect lăptos. • **Clorura, $SnCl_4$,** se obţine prin acţiunea clorului asupra staniului topit. Este un lichid incolor care fumegă în aer datorită hidrolizei (agent fumigen). Adiţionează HCl dînd **acid hexaclorostanic, $H_2(SnCl_6)$**. Hexaclorostanatul de amoniu (sarea Pink) este utilizat ca mordant în industria textilă.

Scanned with OKEN Scanner

4. PLUMBUL

Stare naturală: galenă, PbS; ceruzită, $PbCO_3$; anglezită, $PbSO_4$ şi altele.

Obţinere: Prin prăjirea oxidantă a concentratelor de plumb ($2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 3SO_2$), urmată de reducerea cu cocs, în furnale ($PbO + C \rightarrow Pb + CO$). Rezultă un „plumb brut" (96% Pb) care prin rafinare trece în „plumb moale".

Proprietăţi: Proaspăt tăiat are luciu cenuşiu-albăstrui. În aer uscat se acoperă cu oxid iar în aer umed, cu carbonat bazic, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, alb. Este moale (poate fi zgîriat cu unghia, lasă o dîră neagră pe hîrtie), maleabil şi ductil. Este greu ($d = 11{,}3$ g/cm³) şi are p.t. 327°.

Apa curată nu-l atacă. Apa potabilă formează pe suprafaţa plumbului un strat de sulfat sau carbonat de plumb care-i împiedică dizolvarea şi-l face utilizabil la instalaţiile de apă. La fel, HCl şi H_2SO_4, formează pe suprafaţa plumbului, clorură, respectiv sulfat. HNO_3 dizolvă plumbul deoarece $Pb(NO_3)_2$ este solubil.

Compuşii plumbului: **Oxidul de plumb, PbO** (masicot = pulbere, litargă = foiţe), este oxidul Pb bivalent şi se obţine suflînd aer peste plumb topit. Are culoare galbenă şi este greu solubil în apă. Cu hidroxizii alcalini formează tetrahidroxiplumbiţi şi plumbaţi, $M^I[Pb(OH)_3]$ şi $M^{II}[Pb(OH)_4]$. Se utilizează la fabricarea sticlei, glazurilor şi emailurilor. **Dioxidul de plumb, PbO_2,** conţine Pb tetravalent, se obţine prin oxidarea sărurilor de Pb(II), cu hipoclorit de calciu şi este o pulbere cristalină, cafenie, insolubilă în apă, care prin încălzire trece în Pb_3O_4 şi O_2 şi care cu hidroxizii alcalini dă hexahidroxiplumbaţi (de ex., $K_2[Pb(OH_6)]$). Este un oxidant puternic. Cu H_2SO_4 degajă oxigen iar cu HCl, clor. Frecat, uscat, cu fosfor şi sulf, le aprinde (chibrituri). Intră în compoziţia polului pozitiv al acumulatorilor. **Miniul, Pb_3O_4,** conţine plumb în ambele stări de valenţă şi se obţine prin încălzirea masicotului. Este o pulbere roşie, folosită ca pigment pentru protejarea fierului. Cu HNO_3 diluat, reacţionează astfel: $Pb_3O_4 + 4HNO_3 \rightarrow Pb(IV)O_2 + 2Pb(II)(NO_3)_2 + 2H_2O$. **Hidroxidul de plumb, $Pb(OH)_2$,** este amfoter, dînd săruri cu acizii şi tetrahidroxiplumbiţi cu hidroxizii alcalini. **Galena, PbS,** este utilizată la obţine-

Scanned with OKEN Scanner

rea plumbului, a litargei și la confecționarea detectoarelor cu galenă. **Acetatul de plumb**, $Pb(CH_3—COO)_2$, se obține din PbO și acid acetic. Este cristalizat, dulce („zahăr de plumb") și utilizat la vopsirea țesăturilor și ca „apă de plumb" (acetați bazici), în medicină. **Tetraetilplumbul**, $Pb(C_2H_5)_4$, se utilizează la benzine. În organism, compușii plumbului sînt toxici, dînd saturnism.

Utilizări: Plumbul: la căptușirea unor instalații chimice, la protecția contra radiațiilor radioactive, la aliaje și la acumulatoare. Oxizii: pigmenți în pictură și vopsele de ulei pentru metale, la chituri și în industria cauciucului și explozibililor. Alți compuși: în vopsitorie, în medicină, în electronică și în alte nenumărate domenii.

Metalele tranziționale

1. GENERALITĂȚI

Se numesc elemente tranziționale deoarece sînt situate în grupele IIIb—VIIIb, Ib și IIb, între grupele principale IIa și IIIa. Sînt metale tipice dar cu trăsături specifice. Deși 60 ca număr, abundența lor este sub 0,01%. În plus, sînt dispersate uniform în scoarța terestră, formînd arareori zăcăminte.

2. CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ

Elementele tranziționale, în starea atomică sau cel puțin în anumite stări de oxidare, au orbitalii d și f, parțial ocupați. Elementele d sînt dispuse în patru serii de cîte 10, în perioadele 4, 5, 6 și 7 (doar două elemente cunoscute în ultima serie) iar elementele f, în două serii de cîte 14, în perioadele 6, lantanidele și 7, actinidele, ultimele fiind radioactive.

Seriile se formează prin modul de completare, după regulile cunoscute, a învelișurilor electronice. Ordinea energiei orbitalilor nu este simplă ci variază complex, în funcție de interacțiunea nucleului cu electronii, paralel cu creșterea numărului atomic și după o curbă proprie fiecărui orbital. Spre exemplu, orbitalii 4d au o energie mai mică decît orbitalii 5s și 5p, pînă la elementul cu $Z = 20$, apoi mai mare decît a acestora și din nou mai mică, după elementul cu $Z = 40$.

Cele patru serii de elemente tranziționale rezultă din ocuparea cu electroni a orbitalilor d cu număr cuantic principal, 3, 4, 5, și 6, iar lantanidele și actinidele, din ocuparea cu electroni a orbitalilor 4f și 5f. Substraturile d, total sau semiocupate, au o stabilitate deosebită ceea ce face ca configurația electronică a unor atomi în stare

Scanned with OKEN Scanner

fundamentală, d (Cr, Cu, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Pt şi Au) şi f (Gd şi Cm), să nu corespundă succesiunii normale a completării cu electroni a acestor substraturi. Astfel Cr şi Cu, în loc să aibă configuraţiile $3d^4 4s^2$ şi $3d^9 4s^2$, le au $3d^5 4s^1$ şi $3d^{10} 4s^1$.

Configuraţia electronică a ionilor este normală, decurgînd prin ionizarea succesivă a electronilor, ca la titan,

Ti	Ti^+	Ti^{2+}	Ti^{3+}	Ti^{4+}
$3d^2 4s^2$	$3d^2 4s^1$	$3d^2 4s^0$	$3d^1 4s^0$	$3d^0 4s^0$

sau imprevizibilă, ca de exemplu, Co — $3d^7 4s^2$ şi Co^+ — $3d^8 4s^0$.

Ionii tranziţionalelor d, cu valenţa pozitivă mai mare sau egală cu 2, nu au electroni în ultimul orbital s; la fel, ionii tranziţionalelor f, trivalenţi, în orbitalii exteriori s şi d.

3. CARACTERISTICI CHIMICE

● Orbitalii d sînt voluminoşi şi interacţionează puternic cu moleculele sau ionii învecinaţi. Orbitalii f sînt mai ecranaţi spre exterior.

● Metalele tranziţionale **au caracter electropozitiv.** Pierd electroni şi **trec în ioni pozitivi** deoarece ar trebui să accepte cel puţin şase electroni pentru a trece în ioni negativi. **Apar numai în stări de oxidare pozitive;** stările zero sau negative se întîlnesc doar în unii complecşi.

● **Au caractere metalice:** luciu metalic, conductibilitate termică şi electrică, puncte de topire şi fierbere ridicate, duritate (mai mare decît a metalelor din grupele principale) şi formează aliaje.

● **Ionii lor au configuraţiile electronice ale gazului inert precedent** (Sc^{3+}, Ti^{3+} etc.,) **fie cu încă 10 electroni d în plus** (Cu^+, Ag^+, Zn^{2+} etc.), **fie diferite de ale gazelor rare.**

● **Au valenţe sau stări de oxidare variabile,** în diverşi compuşi. Acestea pot diferi cu o unitate de numărul grupei (nu cu două sau patru, ca la elementele grupelor Va — VIIa), ca în exemplele următoare: Fe, 3+ şi 5+, V, 1— la 5+, Cr, 0 la 6+, Mn, 0 la 7+. Stările de oxidare maximă, egale cu numărul grupei (IIIb — VIIIb) sînt atinse în oxizi; ferul are însă valenţa maximă 3+. Stabilitatea

Scanned with OKEN Scanner

stărilor superioare creşte către ultima serie tranziţională. În general, există fluoruri şi cloruri corespunzătoare mai multor stări de valenţă.

● Multe metale, tranziţionale şi compuşii lor **au proprietăţi magnetice.** Datorită electronilor d şi f apare para-, fero- sau antiferomagnetismul. O serie de oxizi, sulfuri sau nitruri sînt **semiconductori.**

● Metalele tranziţionale **formează combinaţii complexe** cu diverse molecule sau ioni anorganici şi organici, datorită orbitalilor p vacanţi şi d, de obicei parţial ocupaţi. Ei se pot ocupa cu electroni neparticipanţi de la atomi donori, stabilindu-se astfel legături coordinative (covalentă polară). **Combinaţiile complexe** sînt alcătuite dintr-un **atom central** şi particulele coordinate, denumite **liganzi.** Numărul de liganzi coordinaţi se numeşte **număr de coordinaţie. Ionul complex** format cu molecule neutre ca liganzi, are sarcina atomului central (de ex., $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ etc.). Liganzi pot fi molecule neutre sau ioni capabili să cedeze electroni, ca H_2O, NH_3, CO, ionii halogenilor, ionii oxigenaţi, radicalii organici cu azot, sulf, fosfor, arsen etc. **Electronii folosiţi** de liganzi sînt **electroni neparticipanţi sau implicaţi în legături π. Liganzii polidentaţi** conţin mai mulţi atomi capabili de a dona electroni. În **liganzii chelatici** atomii donori pot închide un ciclu, legîndu-se concomitent la acelaşi atom central (de ex., acidul etilendiamino-tetraacetic este ligand hexadentat chelatic). În **complecşii polinucleari** sînt coordinaţi prin aceeaşi grupă doi atomi metalici. Combinaţiile complexe sînt frecvente în natură şi uneori joacă roluri vitale (de ex., hemul din sînge care transportă oxigenul, clorofila din plante care asigură asimilaţia CO_2 etc.).

● Metalele tranziţionale **formează hidruri, nitruri şi carburi interstiţiale şi nestoechiometrice.**

● **Ionii cu configuraţie d^0 sau d^{10} sînt incolori; cei cu electroni d necuplaţi sînt coloraţi în funcţie de mediu** (de ex., ionii Co^{2+} sînt roşii în stare hidratată şi albaştri în stare anhidră).

● **Reţelele cristaline** sînt **hexagonale la metalele de la începutul seriilor, cubice centrate intern la cele de la mijloc şi cubice compacte, la cele de la finele seriilor.**

● Metalele tranziţionale prezintă **polimorfism.**

Scanned with OKEN Scanner

● Pot forma **legături ionice** sau **covalente,** ultimele, în stări de oxidare mai mari decît 3.

● **Dau numeroase reacţii redox** deoarece trec dintr-o stare de oxidare în alta. Metalele cu potenţiale de oxidare pozitive sînt reducătoare; cele cu potenţiale negative şi în special cu ele foarte joase (metalele nobile) sînt atacate doar de oxidanţi puternici. Metalele care se acoperă cu filme de oxizi (Ti, Zr etc.) nu sînt atacate de apă sau aer. Ionii cu sarcini mici sînt reducători iar cei cu sarcini mari, oxidanţi.

Scanned with OKEN Scanner

Ferul

1. CARACTERISTICI GENERALE

Ferul (Fe) are $Z = 26$, $A = 55{,}847$, p.t. 1539°, p.f. 2800° şi configuraţia electronică a stratului de valenţă $4s^2 3d^6$. Poate exista în stările de oxidare $0 - 6+$ dar cele stabile sînt $2+$, corespunzătoare ionilor Fe^{2+} şi $3+$, corespunzătoare ionilor Fe^{3+}.

2. STARE NATURALĂ

Este al patrulea element ca răspîndire în scoarţa terestră şi primul dintre metalele grele. Se găseşte rar în stare nativă. Miezul planetei noastre şi meteoriţii sînt aliaje de fer şi nichel. Este universal răspîndit în minerale ca • Fe_3O_4, magnetita, • Fe_2O_3, hematita • $FeO(OH)$, limonita (oxid hidratat), • $FeCO_3$, siderita sau sideroza • FeS_2, pirita (disulfură de fer), • ocru (oxizi de fer şi argilă) şi • silicaţi, • în ape feruginoase ca $Fe(HCO_3)_2$, • în hemul animal şi în alţi constituenţi ai materiei vii.

3. OBŢINEREA FERULUI

Procedeul de bază este reducerea oxizilor ferului cu cărbune, rezultînd aliaje cu carbon şi alte elemente. Fer pur se obţine prin reducerea cu hidrogen a oxizilor puri. Fer foarte pur, pentru industria electrotehnică şi metalurgia pulberilor, se obţine prin disocierea pentacarbonilului, $Fe(CO)_5$ sau prin electroliza soluţiilor apoase ale sărurilor sale.

Scanned with OKEN Scanner

4. METALURGIA FERULUI (SIDERURGIA)

OBȚINEREA FONTEI

Operații preliminare: Minereurile de fer, magnetita, hematita, sideroza etc. se supun unor operații de sfărîmare, sortare, spălare, brichetare și prăjire oxidantă ($4FeCO_3 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4CO_2$; $4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ etc.) pentru a îndepărta sterilul și a obține oxizii de fer. Un conținut ridicat în fer și mangan ridică valoarea minereurilor.

Furnalul are forma a două trunchiuri de con suprapuse prin bazele mari. Este construit din zidărie refractară, îmbrăcată într-o manta de oțel, susținută de un schelet metalic, totul așezat pe o fundație de beton. Funcționează cîțiva ani. Are o capacitate de pînă la 2 000 m^3 și o înălțime de 20—35 m.

Elaborarea fontei se bazează pe reducerea oxizilor de fer cu cocs (C), la temperatură ridicată, conform reacției globale, $2Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 4Fe + 3CO_2$. Rezultă **fontă** (fier topit cu circa 6% carbon dizolvat și alte elemente), **zgura** (sterilul sau ganga minereurilor și fondanții adăugați) și **gaze de furnal** care prin ardere produc căldură. Minereul de fer, cocsul și fondantul se încarcă prin conul de încărcare. Acestea coboară în contracurent cu aerul preîncălzit, îmbogățit în oxigen, insuflat prin gurile de vînt și trec prin zone cu temperaturi tot mai înalte, asigurate de reacțiile de ardere a cocsului și oxidului de carbon. În zona de carburare se formează cementita, Fe_3C, care se dizolvă în fierul topit, în zona de topire. În zona de topire se formează 40% din fier și zgura topită, care se strînge deasupra fontei topite, din creuzet. Ambele sînt evacuate prin guri de scurgere proprii. Cantitatea de zgură este egală cu jumătate din cea de fontă. Zgura provine din steril și fondanți, acizi (SiO_2) dacă sterilul este bazic (calcar, dolomită) sau bazici (piatră de var) dacă sterilul este acid. Zgura se topește la temperaturi mai joase decît sterilul.

Gazele de furnal conțin 30% CO, 60% N_2 și 10% CO_2, CH_4, H_2 și SO_2, sînt combustibile și prin ardere în caupere cedează căldura aerului pentru furnal.

Scanned with OKEN Scanner

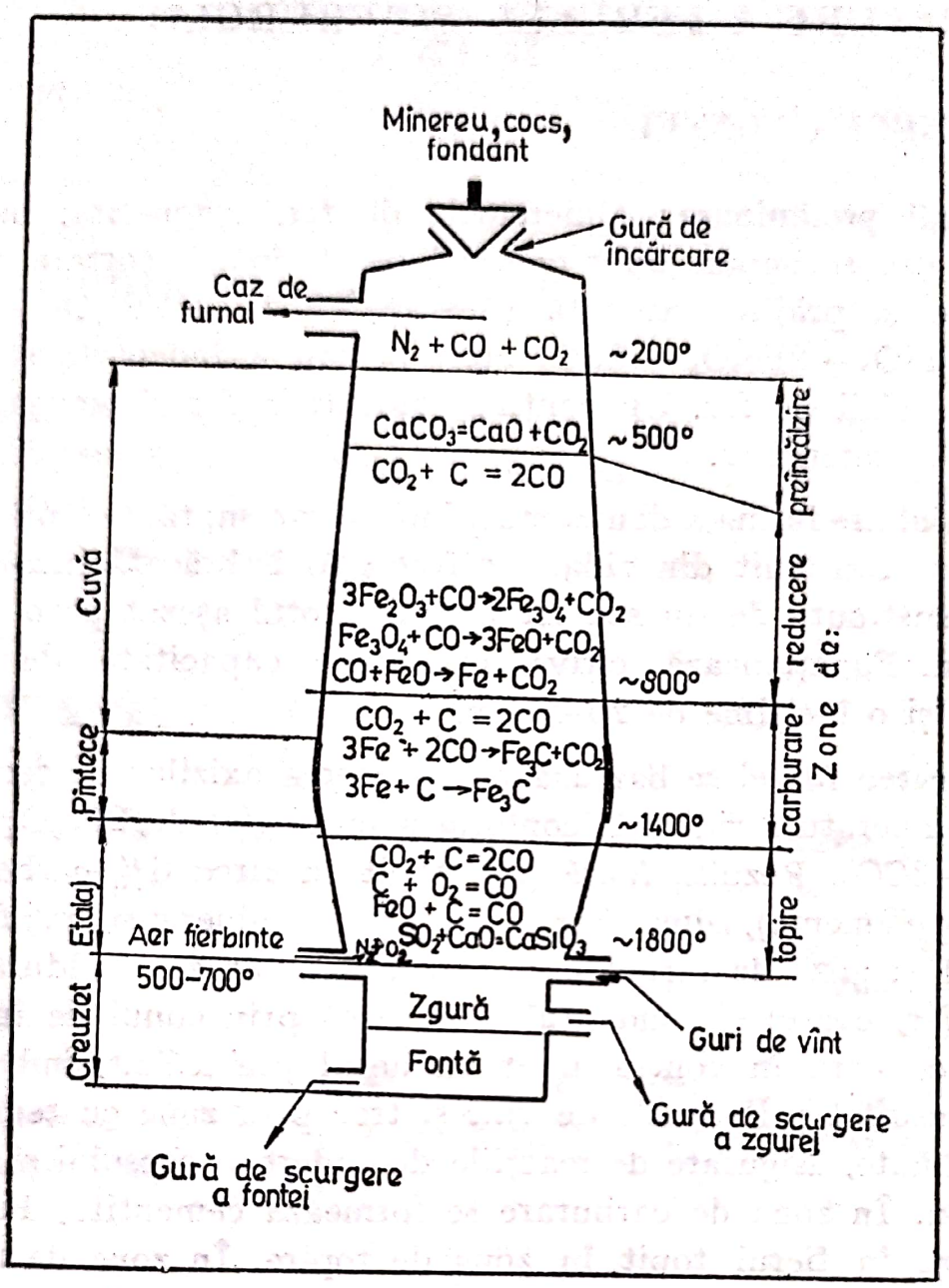


Fig. 108. — Schema procesului de elaborare a fontei în furnalul înalt

FONTA este un aliaj al Fe cu 2—6%C şi cu Si, P, S, Mn, Cu etc. din minereu. Fontele sînt casante, nu pot fi forjate dar se toarnă şi se aşchiază uşor. **Fontele nealiate** (C, Si $< 4\%$, P $< 0{,}03\%$ şi S $< 0{,}1\%$) se clasifică în: • fontă albă (de afinare), conţine cementită şi Si $< 1{,}5\%$ este argintie în spărtură, dură, casantă şi serveşte la elaborarea oţelurilor, • fontă cenuşie (de turnătorie), are carbon separat ca grafit (culoare cenuşie), nu este dură, se poate prelucra

Scanned with OKEN Scanner

prin aşchiere şi serveşte la turnarea diverselor articole (piese de maşini, radiatoare, plite etc.) şi • fontă pestriţă, conţine Fe_3C şi grafit şi se utilizează la turnare. **Fontele aliate (speciale)** conţin carbon şi alte elemente (metale sau semimetale), ca de exemplu, • fonta manganoasă (oglindă) (12—20% Mn), • fonta silicioasă (ferosiliciul) (12—14% Si), utilizată, cu precedenta, la dezoxidarea oţelurilor, • fonta fosforoasă (1,5—2,2% P), fluidă şi utilizată la elaborarea oţelurilor în convertizorul bazic, prin procedeul Thomas.

ELABORAREA OŢELURILOR

OŢELUL este un aliaj de fer cu maximum 1,7% C, obţinut din fontă prin afinare (epurare, micşorarea conţinutului de C, Si şi Mn şi îndepărtarea S şi P). Convertirea fontei în oţel se realizează prin oxidarea elementelor nedorite cu aer (şi oxigen) sau cu oxid de fer (minereu, cenuşă de pirită, fier vechi). Există mai multe procedee.

Procedeul Bessemer (procedeul acid) foloseşte aerul ca oxidant, agent termic şi de agitare a fontei topite. Căldura rezultă din oxidarea nemetalelor. Are formă de pară, poate bascula în jurul unei axe orizontale şi este din oţel, căptuşit cu material refractar acid, silicios. Aerul se suflă la bază. Prin reacţiile de oxidare, temperatura se ridică la 1600°. Dezoxidarea FeO se face adăugînd fero-mangan, fero-siliciu sau aluminiu. Oxizii nevolatili (FeO, SiO_2, MnO etc.) se colectează ca zgură, la suprafaţă. Convertizorul se încarcă cu fontă topită, la 1300°. Oxidarea Fe la FeO se recunoaşte prin culoarea brun-roşcată a flăcării de la gura convertizorului, moment în care, pentru a evita pierderile de fier, se opreşte insuflarea aerului. Procedeul este scurt ca durată (15—20 minute) şi nu permite efectuarea analizelor şi corecţiilor. Nu poate fi aplicat fontelor cu fosfor şi sulf deoarece rezultă fonte casante.

Procedeul Thomas este asemănător însă convertizorul este căptuşit cu material bazic (dolomită, magnezită) iar în fonta topită se introduce circa 15% CaO. Prin acest procedeu se elimină S şi P. Zgurile Thomas conţin CaS şi 50% $Ca_3(PO_4)_2$ şi se utilizează ca îngrăşământ.

Scanned with OKEN Scanner

Procedeul Siemens-Martin este foarte utilizat. Foloseşte ca oxidanţi, oxizi naturali de fer, zguri oxidante şi fier vechi. Reacţiile fiind mai puţin exoterme se efectuează o încălzire cu combustibili lichizi sau gazoşi şi aer preîncălzit la 1200°, cu gazele arse. Cuptorul este cu vatră şi foloseşte o căptuşeală şi adaosuri, ca în primele procedee. Combustibilul constă de obicei din gaz de generator sau de cocserie. Durata procesului este de 4—8 ore, facilitînd efectuarea analizelor şi corecţiilor. Eliminarea impurităţilor se poate realiza • prin diluare cu fontă şi fier vechi pure, • prin oxidare cu fontă şi oxizi de fer sau • prin procedeul combinat. Se obţine un fier pur de calitate superioară.

Procedeul electric (cu arc sau inducţie) este modern, evită contaminarea cu impurităţi, dar este costisitor. Pentru fier vechi şi fontă solidă se foloseşte căptuşeală bazică iar pentru aceleaşi materiale, uscate şi neruginite, căptuşeală acidă. Prin acest procedeu se obţin oţeluri superioare (ca de ex., superrefractare cu W şi Mo).

5. PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE FERULUI ŞI ALIAJELOR SALE

Ferul pur este un metal lucios, alb-cenuşiu, cu $d = 7{,}86$ g/cm³ şi p.t. 1539°. Are patru stări alotrope. Este feromagnetic, pînă la 770° şi apoi, paramagnetic. Spre deosebire de oţel, nu devine magnet permanent fapt pentru care este utilizat la electromagneţi şi tole de transformator. Are 19% din conductibilitatea electrică a argintului.

Este maleabil şi ductil. Supus vibraţiilor, timp îndelungat sau temperaturilor înalte, cristalizează, devenind sfărîmicios. Forjat capătă

Forma alotropică	Fe α	$\overset{770°}{\rightleftharpoons}$	Fe β	$\overset{910°}{\rightleftharpoons}$	Fe γ	$\overset{1400°}{\rightleftharpoons}$	Fe δ
Sistemul cristalin	cub centrat intern		cub cu feţe centrate		cub centrat intern		

Fig. 109.

Scanned with OKEN Scanner

o structură fibroasă. Are o rezistenţă mecanică mai mică decît aliajele sale.

Adaosul altor elemente produce următoarele modificări: • Carbonul micşorează p.t. de la 1539° la 1300° — 1400° pentru oţeluri şi la 1150°—1250° pentru fontă şi măreşte duritatea şi rezistenţa ferului. Oţelurile cu 1,4% C sînt dure şi elastice şi folosite pentru confecţionarea sculelor aşchietoare. Fontele umplu mai bine golurile formelor de turnare decît oţelurile. Oţelurile se pot forja. • Siliciul măreşte duritatea şi rezistenţa ferului, fluidifică fontele şi le favorizează degazarea. Ferosiliciul (10—15% Si) este rezistent chimic, nu se poate forja dar se poate turna. • Sulful şi fosforul sînt dăunătoare. • Manganul creşte rezistenţa chimică şi uşurează sudarea. • Cromul şi nichelul măresc rezistenţa mecanică, chimică şi duritatea. Arcurile şi blindajele se fac din oţeluri cu crom, nichel şi beriliu. • Vanadiul conferă rezistenţă şi elasticitate. • Molibdenul măreşte rezistenţa termică şi uşurează sudarea. • Wolframul face oţelurile dure şi termorezistente, apte pentru scule aşchietoare şi burghie de mare viteză.

Proprietăţile mecanice ale diverselor varietăţi de fier depind de cantitatea de carbon şi de alte elemente precum şi de prelucrările la cald sau rece. • **Fierul pur** are utilizări restrînse. • **Fonta,** aliaj cu 2—5%C şi alte elemente, este casantă, se sparge la şoc şi se prelucrează prin strunjire sau turnare. • **Oţelul** conţine 0,1—1,5% C şi alte elemente şi este elastic. Încălzit la roşu (950°) devine maleabil şi se poate forja. Răcit lent redevine elastic. Răcit brusc în apă, ulei sau mercur, adică **călit,** devine foarte dur, mai elastic şi nu se poate pili. Prin **revenire,** adică reîncălzirea oţelului călit prea puternic la o temperatură mai mică decît cea de călire şi răcire lentă, oţelul redevine maleabil, ductil şi se poate prelucra. • **Fierul forjabil** este un oţel cu mai puţin de 0,5%C, ductil, maleabil şi forjabil. • **Fierul moale** este un oţel cu 0,1—0,05%C, maleabil la rece. • **Oţelurile speciale** sînt elaborate cu grijă, au o compoziţie specială şi sînt supuse unor tratamente termice şi chimice ca: • **cementarea** (introducerea prin difuziune a carbonului pentru a forma pe suprafaţa oţelului, un strat superficial de cementită, urmată de călire), • **nitrurarea** (formarea nitrurilor foarte dure pe suprafaţa oţelului, prin introducerea acestuia

Scanned with OKEN Scanner

într-un cuptor cu NH_3 la 550°, urmată de o răcire lentă) și • **alitarea** sau cementarea cu aluminiu (pulverizarea pulberii de aluminiu pe piesa de oțel și încălzirea acesteia la peste 900°).

Se disting **oțeluri carbon** și **oțeluri aliate** din care fac parte și **oțelurile inoxidabile** (cu Cr și Ni în proporții mari).

6. PROPRIETĂȚI CHIMICE

• Ferul are o mare afinitate pentru oxigen. • Cu aer umed dă rugina, FeO(OH). • Adus la incandescență, în aer, formează oxidul, Fe_3O_4. Această reacție are loc la tăierea tablelor cu flacără oxiacetilenică sau oxihidrică cînd, după atingerea incandescenței într-un punct, se lasă doar oxigenul deschis și se deplasează lent, brenerul. • La temperatură înaltă reacționează cu vaporii de apă, $3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$. • Divizat fin, este piroforic, aprinzîndu-se spontan în aer. • Se combină ușor, la cald, cu clorul, bromul, iodul, sulful, siliciul, fosforul, carbonul și cu azotul (prin intermediul NH_3), dînd respectiv, halogenuri ($FeCl_3$ etc.), sulfura (FeS) și aliaje, siliciuri (Fe_3Si, FeSi și $FeSi_2$), fosfuri (Fe_3P și Fe_2P), carburi (Fe_3C etc.) și nitruri. • Nu formează hidrură. • În acizi diluați se dizolvă dînd săruri iar în acizii oxigenați concentrați, se pasivizează, acoperindu-se cu un strat de oxid. • Dislocuiește metalele mai puțin active (de ex., Cu) din sărurile lor.

7. COMPUȘII FERULUI

Oxidul FeO (Fe, 2+)este o pulbere neagră care rezultă din descompunerea anaerobă a oxalatului, $(COO)_2Fe \rightarrow FeO + CO + CO_2$. Descompune apa, la cald, trecînd în Fe_2O_3 și H_2. În aer se oxidează la Fe_2O_3. Se dizolvă în acizi.

Oxidul Fe_2O_3 (Fe, 3+) este o pulbere roșie care rezultă prin calcinarea hidroxidului feric, $Fe(OH)_3$ sau a piritei, FeS_2. Există și în stare naturală. Este cel mai stabil oxid al ferului. Prin reducere cu H_2 la 300°, trece în fer piroforic. Se utilizează ca miniu roșu de fer, la fabricarea electrozilor și drept catalizator.

Scanned with OKEN Scanner

Oxidul Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$) conține ioni Fe^{2+} și Fe^{3+}, este cristalin, negru și există în stare naturală. Se obține trecînd vapori de apă peste fier incandescent. Este utilizat la emailuri și grunduri (vopsele de bază).

COMPUȘII FERULUI BIVALENT. • **Hidroxidul $Fe(OH)_2$** este un gel alb, obținut în absența aerului prin reacția $FeCl_2 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + 2NaCl$. Este o bază slabă. În aer trece în hidroxid de Fe(III), brun-roșu. • **Clorura, $FeCl_2$,** rezultă din evaporarea unei soluții de fer în HCl. Este delicvescentă. • **Sulfatul de Fe(II) (calaicanul), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,** are culoare verde, este solubil în apă și se obține alături de H_2, din deșeuri de fier și H_2SO_4. Încălzit, devine alb și se descompune în Fe_2O_3, SO_2 și SO_3. Formează sulfați dubli, cum este sarea Mohr, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Este utilizat la fabricarea cernelii, ca mordant în vopsitorie, la conservarea lemnelor, la distrugerea buruienilor și ca revelator fotografic (cu oxalat de potasiu). • **Carbonatul, $FeCO_3$,** se găsește în ape feruginoase, ca bicarbonat. • **Ferocianura de potasiu (hexacianoferatul), $K_4[Fe(CN)_6]$,** se obține, în fază apoasă prin reacțiile:

$$FeCl_2 + 2KCN \rightarrow Fe(CN)_2 + 2KCl$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN \rightarrow K_4[Fe(CN)_6].$$

Este o substanță cristalină, galbenă, utilizată la vopsirea textilelor și la recunoașterea ionului Fe^{3+}, ca $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (albastru de Berlin), ferocianură ferică.

COMPUȘII FERULUI TRIVALENT. • **Hidroxidul de Fe(III), $Fe(OH)_3$,** este un gel brun care rezultă din $FeCl_3$ și NaOH. Are caracter amfoter. Este utilizat ca antidot în otrăvirile cu arsen, la purificarea apei, în industria hîrtiei etc. • **Clorura, $FeCl_3$,** se obține din Fe și Cl_2 uscat. În soluție apoasă are reacție acidă, dînd prin hidroliză ioni hexaacvoferici $[Fe(H_2O)_6]^{3-}$ și Cl^-. • **Tiocianatul, $Fe(SCN)_3$,** colorat roșu intens, servește la identificarea ionilor Fe^{3+} din soluții apoase, cu ajutorul KSCN. • **Sulfatul, $Fe_2(SO_4)_3$,** se obține din Fe_2O_3 și H_2SO_4. Există anhidru sau cristalizat cu 6 sau 9 molecule de apă. Formează alauni ferici, ca $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, folosiți ca mordanți. • **Fericianura de potasiu, $K_3[Fe(CN)_6]$ (hexacianoferatul),** se obține prin oxidarea cu

Scanned with OKEN Scanner

clor a ferocianurii. Este o substanță roșie, cristalină. Cu ionii Fe^{2+}, în soluție apoasă, formează un precipitat, $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ (albastrul de Turnbull).

COMPUȘII FERULUI HEXAVALENT. • **Feraţii,** $\overset{I}{Me}_2FeO_4$, ($\overset{I}{Me}$ = Na, K etc.) au proprietăți oxidante. Soluțiile lor apoase, acidulate, degajă O_2, iar Fe(VI) se reduce la Fe(III). • **Ferocarbonilii** sînt compuși coordinativi ai CO cu ferul, donorul fiind molecula CO, ca de exemplu: $Fe(CO)_4$ — tetracarbonilul, $Fe_2(CO)_9$ — difercarbonilul și $Fe(CO)_5$ — pentacarbonilul.

8. UTILIZĂRI

Ferul este de o importanță deosebită pentru viață și tehnică, în special sub formă de aliaje. Fonta și oțelul sînt folosite, în cantități uriașe, de către industria constructoare de mașini, a construcțiilor, chimică, în transporturi și în absolut toate domeniile economiei și vieții.

Scanned with OKEN Scanner

Metalele grupei I b

1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Element, simbol și număr atomic, Z	Cupru, Cu, 29	Argint, Ag, 47	Aur, Au, 79
Configurație electronică	$[Ar]\,3d^{10}4s^1$	$[Kr]\,4d^{10}5s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
P.t., °C	1083	961	1063
Stări de oxidare	1+, 2+, 3+	1+, 2+, 3+	1+, 3+

• Atomii acestor elemente au 18 electroni în penultimul strat și 1 electron în ultimul. Straturile sînt apropiate ca energie. • În combinații pot participa doar cu electronul s sau și cu electroni d. • Este singura grupă în care valențele maxime întrec numărul grupei. • Cei mai stabili compuși sînt cei ai cuprului bivalent, argintului monovalent și aurului trivalent. • Au potențiale de oxidare negative și sînt rezistente la acțiunea acizilor neoxidanți. • Formează ușor complecși solubili cu cianurile alcaline.

2. STARE NATURALĂ

Aurul se află numai în stare nativă; cuprul și argintul se găsesc sub formă de compuși: • calcosina, Cu_2S; calcopirita, $CuFeS_2$; cuprita, Cu_2O; azurita, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, malachita, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$; dioptasul, H_2CuSiO_2; • argentită, Ag_2S; kerargirită, AgCl; bromargirită, AgBr; silvanită (telurură de argint și aur), $AgAuTe_4$.

3. METODE DE OBȚINERE

CUPRUL se obține din minereu sulfuros ($\sim 4\%$ Cu) care se prăjește oxidant, cu aer insuficient, pentru ca sulful rămas neoxidat să reducă Cu_2O format. Oxizii de fer se combină cu nisipul de cuarț

Scanned with OKEN Scanner

adăugat în cuptor şi formează zgura (silicat de fer, uşor fuzibil). La baza cuptorului se acumulează **mata cuproasă** topită (30—45% Cu, sub formă de Cu_2S şi FeS). Mata cuproasă este încălzită apoi cu aer, într-un convertizor căptuşit cu magnezită. Aici sulfura de Fe(II) se oxidează la oxid şi SO_2 iar oxidul de fer cu nisipul adăugat formează zgura. Sulfura de Cu(I) reacţionează cu Cu_2O format. La baza convertizorului se acumulează **cupru brut** (97% Cu) topit. Cuprul brut se rafinează prin retopire, în cuptoare, rezultînd **cupru rafinat** (99,8% Cu) sau prin electroliză, rezultînd **cupru electrolitic** (99,9% Cu). • Cuprul se obţine şi pe cale umedă, cu H_2SO_4 iar din soluţii, prin cementare (dislocuire) cu şpan de fier.

ARGINTUL se extrage din plumb topit, pe care-l însoţeşte în minereuri, cu ajutorul zincului (1—2%). Sub 935°, zincul formează o spumă care colectează tot argintul. Spuma se distilă la 750°, rămînînd argintul care apoi se rafinează.

AURUL se extrage • prin **procedeul amalgamării** (dizolvarea aurului în mercur, urmată de distilarea acestuia) sau • prin **procedeul cianurării** (tratarea minereurilor, în curent de aer, cu o soluţie diluată de cianură de sodiu) care dizolvă aurul prin formarea complexului dicianoaurat (I) de sodiu ($2Au + 1/2O_2 + H_2O + 4CN^- \rightarrow 2[Au(CN)_2]^- + 2OH^-$). Complexul tratat cu zinc depune aurul.

Aurul se separă de argint prin **afinaţie** (încălzire în H_2SO_4 concentrat) sau **quartaţie** (încălzire în HNO_3 concentrat).

4. PROPRIETĂŢI FIZICE

• Cuprul este roşcat-arămiu, argintul alb-argintiu iar aurul galben-auriu. • Sînt metale grele ($d > 5$), cu p.t. ~1000° şi p.f. 2336° Cu, 1950° Ag şi 2600° Au. • Sînt moi, maleabile şi ductile. • Au conductibilitate electrică şi termică mare (argintul este cel mai conductibil metal). • Aurul pur 100% conţine 24 de carate. Un carat exprimă numărul de părţi de aur din 24 părţi aliaj. • Argintul nu poate fi prelucrat prin topire deoarece dizolvă oxigen pe care-l elimină violent la solidificare.

Scanned with OKEN Scanner

5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Fiind situate după hidrogen, în seria activităților, nu-l dislocuiesc din acizii diluați. Reacționează cu acizii puternic oxidanți, HNO_3 și H_2SO_4 (excepție Au). Aurul este oxidat de apa regală la clorură și în final la acid tetracloroauric, $H(AuCl_4)$. Cuprul nu reacționează cu oxigenul la rece; la cald formează CuO sau Cu_2O. În aer se acoperă cu carbonat bazic (cocleală), foarte toxic. Ionii pozitivi, la valența maximă, sînt oxidanți ($2AuCl_3 + 3SnCl_2 \rightarrow 3SnCl_4 + 2Au$). Deși are un potențial de oxidare negativ, dislocuiește hidrogenul din HCl, deoarece se formează ioni complecși, $CuCl_2$, care cresc potențialul cuprului. Din aceleași motive se dizolvă cuprul, aurul și argintul în soluții concentrate de cianură de sodiu: $Cu + 2CN^- + HOH \rightarrow [Cu(CN)_2]^- + OH^- + 1/2H_2$. Cu NH_3, în prezența oxigenului, cuprul formează amminocomplecși. El se combină, la încălzire, cu halogenii și cu sulful. Argintul nu se combină cu oxigenul dar are o mare afinitate pentru sulf; în aer umed, cu H_2S, se înnegrește prin formarea Ag_2S.

6. COMBINAȚIILE CUPRULUI

COMBINAȚIILE CUPRULUI MONOVALENT. **Oxidul de Cu(I), Cu_2O,** este o pulbere roșie. Se obține prin precipitare cu reactivul Fehling (soluție albastră de sare Seignette, $CuSO_4$ și NaOH); Cu^{2+} formează cu sarea Seignette un complex albastru închis care în prezența unui reducător (glucoza) se descompune, la fierbere, dînd $Cu(OH)_2$; acesta se descompune la CuO care este redus de către glucoză, la Cu_2O. **Halogenurile** (CuCl etc.) sînt cristaline, cu legături preponderent covalente, care se dizolvă în NH_3, dînd amminocomplecși, $[Cu(NH_3)_2]X$, (X = halogen). **Cianura, CuCN,** este o pulbere albă, insolubilă în apă ca și **sulfocianura, CuSCN,** dar solubilă în KCN, formînd o cianură complexă, $K_3[Cu(CN)_4]$.

COMBINAȚIILE CUPRULUI BIVALENT. **Oxidul de Cu(II), CuO,** (tenorita) este o pulbere neagră, cristalizată, care la 1200° trece în Cu_2O iar la 1800° în Cu și oxigen. **Hidroxidul de cupru, $Cu(OH)_2$,** este

Scanned with OKEN Scanner

un precipitat amorf, albastru, rezultat dintr-o sare de cupru (II) și NaOH. Are un caracter amfoter. Soluția sa apoasă amoniacală, albastră, conține reactivul Schweizer, dihidroxid tetramminocupric, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ care dizolvă celuloza și este utilizat la fabricarea mătăsii artificiale. • **Sulfatul de cupru (piatra vînătă), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,** se obține prin dizolvarea cuprului în H_2SO_4 diluat, barbotînd aer. Este cristalin, de culoare albastră; în rețea, ionii Cu^{2+} se află în centrul unui tetraedru care are la colțuri patru molecule H_2O și doi ioni SO_4^{2-} care se leagă prin atomii de oxigen, de cupru și de a cincea moleculă de apă, prin patru legături de hidrogen. Prin încălzire se anhidrifică și devine alb, iar acesta redevine albastru în apă. În prezența NH_3 formează ionul tetramminocupric $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, care prin evaporare depune cristale de $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$, ceea ce dovedește că NH_3 a înlocuit numai cele patru molecule H_2O, coordinate de cupru. Soluția apoasă (1% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) este folosită la tratarea grîului de sămînță, împotriva mălurii. Zeama bordeleză (cuprocalcică) este un amestec de $CuSO_4 \cdot 4Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$ și $CuSO_4 \cdot 4Cu(OH)_2 \cdot 3Ca(OH)_2$, și este folosită la stropitul viței de vie contra manei (ciuperca Plasmophora). Sulfatul de cupru este utilizat și în băile de cuprare. • **Clorura $CuCl_2 \cdot 2H_2O$,** este cristalină, albastră-verde, solubilă în apă și se obține din $CuO + 2HCl$. În HCl, formează $H_2[CuCl_4]$, acid tetraclorocupric, de la care derivă autocomplexul $Cu[CuCl_4]$, tetraclorocupratul de cupru (II). În absența apei formează, cu NH_3, o hexammină, $CuCl_2 \cdot 6NH_3$. • **Acetatul de cupru, $Cu[CH_3—COO]_2 \cdot H_2O$,** este cristalin, verde și se utilizează în pictură. • Sarea dublă **$Cu(CH_3—COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$** (verdele de Paris), este un insecticid puternic. • **Tetracianocupratul (II) de potasiu, $K_2Cu(CN)_4$,** este un complex stabil, incolor, solubil în apă, care se obține prin dizolvarea cianurii de cupru (II), $Cu(CN)_2$, în KCN.

7. COMBINAȚIILE ARGINTULUI

COMBINAȚIILE ARGINTULUI MONOVALENT. • **Oxidul de argint, Ag_2O,** este un precipitat negru-brun, cu reacție bazică în soluție apoasă, care se obține dintr-o sare solubilă și o bază. • **Azotatul**

Scanned with OKEN Scanner

de argint, $AgNO_3$, este o substanţă cu cristale incolore, solubilă în apă, care se obţine din argint şi acid azotic. Argintul este dislocuit de metalele mai active şi redus la argint de către unii compuşi organici (înnegreşte pielea). • **Halogenurile** sînt insolubile în apă (excepţie AgF). Se precipită din soluţii chiar cu urme de halogeni (reacţia de identificare a acestora). Au culoare albă (AgCl) sau gălbuie. AgCl se dizolvă în soluţie amoniacală dînd $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Sub influenţa luminii, halogenurile se descompun în elemente, reacţie fotochimică care stă la baza fotografierii. Filmul şi hîrtia fotografică au un strat subţire de gelatină cu AgBr. La iluminare halogenura se descompune, proporţional cu intensitatea luminoasă a diferitelor puncte de pe subiectul fotografiat. Multitudinea punctelor invizibile de argint constituie imaginea latentă. Tratînd filmul cu reducători organici în soluţii slab bazice, stratul se înnegreşte în jurul particulelor de argint invizibile, datorită cristalizării argintului, realizîndu-se developarea. După realizarea gradului de înnegrire dorit se face fixarea care constă din dizolvarea AgBr neimpresionată, cu ajutorul unei soluţii de tiosulfat de sodiu, rezultînd negativul. Imaginea pozitivă se realizează prin copiere pe hîrtie fotografică, procedîndu-se ca în cazul filmului.

COMBINAŢIILE ARGINTULUI BI- şi TRIVALENT. • **Oxidul, AgO,** obţinut prin oxidarea anodică a sărurilor de argint şi **fluorura, AgF_2,** sînt combinaţii ale Ag(II). • În complexul **$K[AgF_4]$,** argintul este trivalent.

8. COMBINAŢIILE AURULUI

COMBINAŢIILE AURULUI MONOVALENT. • **Oxidul de aur, Au_2O,** cenuşiu-violet, insolubil în apă, se obţine din Au(III) şi KOH, în mediu reducător. • **Clorura, AuCl,** se obţine prin descompunerea $AuCl_3$, la 190°; se dizolvă în cloruri alcaline dînd complecşi ca $Na[AuCl_2]$.

COMBINAŢIILE AURULUI TRIVALENT. • **Oxidul de aur, AuO(OH),** este un oxihidroxid, care rezultă din deshidratarea $Au(OH)_3$ iar acesta din reacţia $AuCl_3$ cu NaOH.

Scanned with OKEN Scanner

● **Acidul auric, $Au(OH)_3$,** formează auraţi ca $K[AuO_2] \cdot 3H_2O$. ● **Clorura de aur, $AuCl_3$,** se obţine prin acţiunea clorului uscat, asupra aurului, la 200°. Se dizolvă în apă dînd o soluţie roşie-brună de **acid oxotriclorauric, $H_2[AuOCl_3]$.** ● **Acidul tetracloroauric, $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$,** se obţine din precedentul şi HCl sau prin tratarea aurului cu apă regală. Se utilizează pentru aurire pe cale galvanică şi în pictura pe sticlă şi porţelan şi la fel, sarea sa de sodiu. ● **Cianura de aur, $Au(CN)_3$,** se obţine prin evaporarea unei soluţii de acid tetracloroauric şi KCN, sub formă de sare complexă.

9. UTILIZĂRI

Cuprul metalic: ● conductori electrici (cuprul electrolitic); ● cazane şi vase de bucătărie. **Bronzul** (aliaj de Cu şi Sn): ● piese de maşini (rezistenţă mecanică mare, se toarnă şi se prelucrează uşor); ● obiecte de artă (bronz cu Zn şi Pb); ● articole tehnice (bronzuri cu Al). **Alamele** (aliaje de Cu şi Zn, dure, rezistente la coroziune): ● instrumente de măsură şi control; ● instrumente muzicale; ● sudarea fierului cu cuprul (alamă cu 50% Cu). **Nichelina şi constantanul** (aliaje de Cu cu Ni): ● rezistenţe electrice. **Compuşii cuprului:** ● nenumărate utilizări.

Argintul este rezistent la coroziune şi folosit în aliaj cu cuprul, la bijuterii şi obiecte de artă. Este folosit la argintarea electrolitică, la fabricarea oglinzilor şi în industria fotografică.

Aurul este un metal preţios. Aliat, este folosit la bijuterii, coroane, dentare şi în alte scopuri.

Scanned with OKEN Scanner

Metalele grupei II b

1. CARACTERIZARE GENERALĂ

Element, simbol şi număr atomic, Z	Zinc, Zn, 30	Cadmiu, Cd, 48	Mercur, Hg, 80
Configuraţie electronică	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
P.t. şi p.f., °C	420/906	321/765	−38,89/357,25
Stări de oxidare	2+	2+	1+, 2+

Atomii elementelor grupei IIb au toţi orbitalii d ocupaţi şi nu sînt metale tranziţionale. Deoarece formează combinaţii complexe, se aseamănă cu acestea. Mercurul este singurul metal lichid. Are potenţial de oxidare negativ şi comportare de metal nobil, faţă de acizi. Zincul şi cadmiul au potenţiale de oxidare pozitive. Mercurul diferă, ca şi comportament, de zinc şi cadmiu care se aseamănă mai mult cu magneziul. Mercurul formează combinaţii stabile şi în starea de oxidare 1+. Tinde să formeze combinaţii covalente iar zincul şi cadmiul, ionice. Metalele grupei IIb utilizează în combinaţii numai cei doi electroni s. Oxizii şi sulfurile lor sînt colorate.

2. STARE NATURALĂ

Zincul apare numai sub formă de minereuri: ZnS, blenda, $ZnCO_3$, smithsonita, $ZnSiO_4 \cdot H_2O$, calamina şi Zn_2SiO_2, wilemita. **Cadmiul** însoţeşte zincul. **Mercurul:** în stare nativă (picături) şi HgS, cinabru.

Scanned with OKEN Scanner

3. METODE DE OBȚINERE

Zincul: prăjirea, în aer, a blendei ZnS, urmată de reducerea cu cărbune, la 1300° a ZnO format și de retopirea și distilarea zincului brut (impurități de Pb și As), în retorte. Zincul pur conține 99,95% Zn.

Cadmiul se obține pe cale electrolitică.

Mercurul rezultă din disocierea HgO obținut prin prăjirea cinabrului, în aer, sau din reacția $HgS + Fe$ (pilitură) $\rightarrow Hg + FeS$. Mercurul brut se distilă.

4. PROPRIETĂȚI FIZICE

Zincul: metal alb-albăstrui; dimorf (sistem cubic și hexagonal); relativ moale; cu luciu metalic, în tăietură proaspătă, care dispare datorită oxidării. La temperatura obișnuită este casant, între 100° și 200°, maleabil și ductil și peste 200°, sfărîmicios.

Cadmiul: alb, în tăietură-proaspătă; se matisează în aer; maleabil și ductil.

Mercurul: metal lichid; emite vapori toxici; culoarea alb-argintie; greu, $\rho = 13,59$; are conductibilitate electrică și termică mică; formează amalgame cu multe metale (excepție fierul), prin simplu contact. Amalgamele lichide conțin mult mercur.

5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Zincul este reactiv, dînd compuși cu halogenii, oxigenul și sulful. • În aer uscat este inoxidabil. • În aer umed se acoperă cu o peliculă protectoare de carbonat bazic, $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$. • Cu apa reac-

Scanned with OKEN Scanner

ţionează doar peste 100°, dînd ZnO şi H_2. • Este amfoter. Este atacat de hidroxizii alcalini, la cald :

$$Zn + NaOH + 2H_2O \rightarrow H_2 + Na[Zn(OH)_3]$$
(tetrahidroxizincat de sodiu)

Reacţionează cu acizii neoxidanţi, diluaţi, cu degajare de H_2 şi cu H_2SO_4 concentrat, degajînd SO_2 (intermediar se formează ZnO care apoi reacţionează cu H_2SO_4) :

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \qquad Zn + 2H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Impurificat, este atacat mai uşor deoarece se formează mici elemente galvanice.

Cadmiul are proprietăţi asemănătoare cu zincul.

Mercurul are o reactivitate chimică mai redusă. • În compuşii monovalenţi, doi atomi sînt legaţi covalent, —Hg—Hg—, care în soluţie se prezintă ca ioni Hg_2^{2+}. • În aer umed se acoperă cu o peliculă de oxid Hg_2O, negru, solubil în mercur şi care-l face să adere pe pereţii sticlei. La cald (350°) dă oxidul HgO. • Reacţionează cu Cl_2 şi S, la temperaturi joase, dînd săruri ale Hg(II). • Nu reacţionează cu HCl şi H_2SO_4 în soluţie diluată • Este atacat de HNO_3 şi H_2SO_4 concentraţi, oxidîndu-se, în prima fază, la HgO care reacţionează apoi, cu excesul de acizi. Reacţiile globale sînt :

$$Hg + 2H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$3Hg + 4HNO_3 \rightarrow 3HgNO_3 + NO + 2H_2O$$

Dacă Hg este în exces, se formează săruri ale Hg(I) ; dacă acidul este în exces, se formează săruri ale Hg(II).

Mercurul şi combinaţiile sale provoacă, în organism, intoxicaţia denumită hidrargirism. Antidotul constă din spălături gastrice cu apă albuminoasă sau soluţie 5% de rongalită ($HOH_2C—SO_2Na$).

Scanned with OKEN Scanner

6. COMBINAȚIILE ZINCULUI

Oxidul de zinc, ZnO, este o pulbere, insolubilă în apă, care se prepară prin arderea zincului, în retorte. Există, în natură, ca zincită. Denumit alb de zinc, zinkweiss sau nix alba, este un important pigment alb, ca și ceruza, $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$ și litoponul, $ZnS + BaSO_4$. Este utilizat pentru culori și glazuri ceramice, drept catalizator în chimia organică și în cosmetică. **Hidroxidul de zinc, $Zn(OH)_2$,** este un precipitat alb, cu caracter amfoter, care, cu acizii, dă săruri și apă iar cu hidroxizii alcalini, hidroxianioni $[Zn(OH)_3]^-$ și $[Zn(OH)_4]^{2-}$. **Sulfura de zinc, ZnS,** există în natură ca blendă (sistemul cubic) și wurtzită (sistemul hexagonal) și se obține prin reacția $ZnCl_2 + (NH_4)_2S \rightarrow ZnS + 2NH_4Cl$. Are culoare albă. Cu urme de mangan sau cupru, devine luminiscentă la iradierea cu raze X și se numește blendă Sidot. Este folosită la ecranele televizoarelor. **Clorura de zinc, $ZnCl_2$,** este cristalină, delicvescentă și servește la lipirea metalelor cu cositor, la zincare, la impregnarea traverselor de cale ferată, ca mondant în vopsitorie, la pilele uscate (în amestec cu rumeguș de lemn și glicerină) și ca dezinfectant extern. **Sulfatul de zinc, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$,** este un conservant al legumelor, un ignifug, un sicativ pentru vernisuri și uleiuri și un dezinfectant.

7. COMPUȘII CADMIULUI

Sînt asemănători cu ai zincului. Sulfura de cadmiu, CdS, este galbenă și folosită în pictură sub numele de galben de cadmiu.

8. COMBINAȚIILE MERCURULUI

COMBINAȚII ALE MERCURULUI (I)

Acești compuși au formule duble Hg_2X_2. O moleculă $HgCl$ ar trebui să fie paramagnetică. Compușii Hg(I) se obțin din cei ai Hg(II) sub acțiunea unui reducător ca SO_2, $SnCl_2$ etc. sau din reacția

Scanned with OKEN Scanner

acestora cu mercurul metalic. Compușii Hg(I) și Hg(II) sînt interconvertibili, în funcție de condițiile date.

Oxidul, Hg_2O este negru și se obține din reacția dintre Hg_2Cl_2 și NaOH. La cald sau la lumină trece în oxid de Hg(II). **Clorura dimercurică, Hg_2Cl_2,** este albă și rezultă din următoarele reacții

$$HgCl_2 + Hg \xrightarrow{\text{la cald}} Hg_2Cl_2 \qquad Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2HNO_3$$

Se numește calomel (kalos = frumos, melas = negru) deoarece la lumină se înnegrește: $Hg_2Cl_2 \rightarrow HgCl_2 + Hg$.

Cu NH_3 formează clorura amidomercurică, $(HgNH_2)Cl$ și mercur fin divizat, negru.

COMBINAȚII ALE MERCURULUI (II)

Oxidul, HgO există în două forme alotrope. Forma roșie rezultă din oxidarea lentă a mercurului, în aer. Forma galbenă se obține prin precipitare, din soluția apoasă a unei combinații a Hg(II), cu hidroxizi alcalini. **Clorura, $HgCl_2$** se formează prin combinarea directă a Hg cu Cl_2 și se depune prin sublimare, numindu-se, pentru aceasta, sublimat corosiv. Este un compus covalent, cristalizat, alb, greu solubil în apă. Este solubilă în soluții de NaCl deoarece formează complecși de tipul $M^I[HgCl_3]$ și $M^I_2[HgCl_4]$. **Iodura, HgI_2,** este roșie sau galbenă. Cu KI formează tetraiodomercuratul de potasiu $K_2[HgI_4]$, cristalizat cu $2H_2O$, în stare solidă, galben-deschis, solubil în apă. Soluția sa apoasă, alcalinizată, se numește reactiv Nessler și servește la recunoașterea NH_3 și a ionului NH_4^+. **Sulfura, HgS,** are o formă roșie, denumită cinabru și una neagră, instabilă, denumită metacinabru. Ultima rezultă din precipitarea cu H_2S, în prezența acizilor tari. În timp, trece în forma roșie.

9. UTILIZĂRI

Zincul: la tabla galvanizată (protector contra ruginii); bidoane, căldări etc.; (Din zinc nu se fac vase de bucătărie deoarece, cu acizii organici și cu sarea de bucătărie, formează compuși toxici);

Scanned with OKEN Scanner

• în zincografie; • la obținerea alamelor; • catod la elementele galvanice și • reducător, în chimie.

Cadmiul: • la aliaje cu puncte de topire joase și coeficient de dilatare mic (ceasornicărie); • amalgam de cadmiu (plombe în stomatologie) • la acoperirea anticorosivă a fierului; • la siguranțe electrice ușor fuzibile; • la acumulatoare electrice alcaline și elemente galvanice normale Weston și • sub formă de bare, ca regulator al reacțiilor înlănțuite, în reactoarele nucleare, deoarece are o mare afinitate pentru neutroni.

Mercurul: • la extragerea aurului și argintului din minereuri; • ca substanță termometrică, barometrică și manometrică; • la confecționarea unor pompe de vid; • la pomezi dermatologice; • la antidăunători pentru agricultură (sub formă de compuși organici) și • la obținerea amalgamelor cu diverse utilizări.

Scanned with OKEN Scanner

INDICATOR DE CUPRINS

Cuvînt înainte 3

INTRODUCERE 5

CONCEPȚIA ATOMISTĂ 7

1. Ipoteză 7
2. Certitudine 7
3. Teoria atomică. 8
4. Teoria atomo-moleculară. . . 8

LEGILE COMBINĂRII CHIMICE 9

1. Legea conservării masei și energiei 9
2. Legea proporțiilor definite 10
3. Echivalent chimic 11
4. Legea numerelor proporționale 11
5. Legea proporțiilor multiple 12
6. Legea volumelor constante 12
7. Legea lui Avogadro. . . . 14
   Concluzii 14
   Probleme și răspunsuri . . . 14

LEGILE GAZELOR 16

1. Gazul perfect și gazul real . 16
2. Legea Boyle-Mariotte. . . . 17
3. Legea Gay-Lussac 18
4. Legea Charles 20
5. Scări de temperatură . . . 21
6. Legile amestecurilor de gaze 22
7. Ecuația termică de stare a gazelor perfecte 22
8. Deducerea legilor particulare din ecuația de stare 26
   Concluzii 27
   Probleme și răspunsuri. . . 27

MASE, VOLUME, CONSTANTE ATOMICE ȘI MOLECULARE 29

1. Mase atomice relative și absolute 29
2. Mase moleculare relative . 29
3. Atom-gram și moleculă-gram 30
4. Volum molar 30
5. Numărul lui Avogadro . . 31
6. Numărul lui Loschmidt . . 32
7. Masele absolute și dimensiunile atomilor și moleculelor 32
8. Determinarea maselor atomice relative 33
9. Determinarea maselor moleculare. 35
10. Densitatea gazelor. 36
    Concluzii 37
    Probleme și răspunsuri . 38

ELECTRONI, IONI ȘI FOTONI 41

1. Componentele atomului. . . 41
2. Sarcina electrică elementară 41
3. Dovezi ale existenței electronilor și ionilor 44
   Descărcări în gaze rarefiate 44
   Efectul termoelectric. . . 47
   Efectul fotoelectric. . . . 47
4. Dimesiunile electronului. . . 48
5. Fotonul. 49
   Teoria ondulatorie a luminii 49
   Teoria cuantică 50
   Concluzii 52
   Probleme și răspunsuri . . 53

NUCLEUL ATOMIC 55

1. Radioactivitatea. 55
2. Devierea particulelor alfa în foițe metalice. 56

Scanned with OKEN Scanner

3. Structura nucleelor atomice
Număr atomic, de masă, de neutroni, izotopic, izotopi, izotoni, izobari, natura forţelor nucleare 57
4. Izotopi. 60
5. Modele nucleare. 61
6. Particule elementare
Proprietăţi generale şi particulare, antiparticule, particule fără masă de repaus, leptoni, barioni, mezoni, rezonanţe 62
7. Substanţă şi antisubstanţă 68
8. Interacţia particulelor elementare cu substanţa . . 68
9. Detectarea particulelor elementare 68
10. Acceleratoare de particule 71
Concluzii. 73

ÎNVELIŞUL ELECTRONIC AL ATOMILOR 74

1. Structura lacunară a atomului 74
2. Excitarea şi ionizarea atomilor 74
Spectre atomice 74
3. Potenţiale critice. 76
4. Spectre atomice de raze X 78
5. Spectre optice. 81
Concluzii 83

MODELE ATOMICE 84

1. Importanţă 84
2. Modelul static (Thomson). . 84
3. Modelul dinamic. 84
4. Modelul planetar (Rutherford) 85
5. Modelul cuantificat (Bohr) 85
6. Modelul cuantificat (Sommerfeld). 89
7. Importanţa teoriilor lui Bohr şi Sommerfeld 94
Concluzii 95

MODELUL ATOMIC AL MECANICII CUANTICE 98

1. Dualitatea undă-corpuscul . 98
2. Ecuaţia Schrödinger pentru atomul de hidrogen. . . 100
3. Nivele energetice ale atomului de hidrogen. 102
4. Descrierea orbitalilor atomici 106
5. Orbitali atomici multielectronici 109
6. Principiul nedeterminării. . 110
7. Principiu de excluziune . . 110
8. Principiu ocupării succesive a orbitalilor, cu electroni 111
9. Regula completării orbitalilor de energie egală. . . 111
10. Configuraţiile electronice ale atomilor. 111
Concluzii. 113

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR 115

1. Scurt istoric. 115
2. Criteriile clasificării elementelor 115
3. Clasificarea periodică a elementelor. 115
4. Semnificaţia periodicităţii elementelor. 116
5. Structura sistemului periodic 121
6. Periodicitatea proprietăţilor chimice 123
7. Periodicitatea proprietăţilor fizice 126
Concluzii 128

LEGĂTURI CHIMICE 110

1. Scurt istoric 130
2. Clasificarea legăturilor chimice. 131
3. Natura şi forţa motoare a legăturii chimice 132

Scanned with OKEN Scanner

4. Factori determinanți ai tipului de legătură chimică 134
5. Legătura ionică 138
6. Legătura covalentă 142
7. Bazele teoretice ale legăturii covalente 144
8. Numărul, natura și energia orbitalilor moleculari 147
9. Saturarea legăturii covalente 148
10. Orientarea legăturilor covalente. Hibridizarea orbitalilor 150
11. Legătura covalentă simplă 153
12. Legătura dublă 154
13. Legătura triplă 157
14. Legătura coordinativă . . . 157
15. Atomii de oxigen și de azot. Moleculele de apă și de amoniac 159
16. Legături chimice nelocalizate 160
17. Polarizabilitatea legăturilor covalente 162
18. Macromolecule 163
19. Legătura metalică 164
20. Legături prin forțe van der Waals 166
21. Legătura de hidrogen . . . 167
Concluzii 168

STĂRI DE AGREGARE 171

1. Clasificare 171
2. Transformări de stare . . . 171
3. Caracteristicile stărilor de agregare 172
4. Forțe de atracție dintre particule 173
5. Starea solidă 173
6. Rețele cristaline 174
7. Difracția razelor X în cristale 175
8. Rețele ionice 176
9. Rețele covalente 177
10. Rețele moleculare 178
11. Rețele metalice 179
12. Substanțe izomorfe și polimorfe 180
13. Dielectrici, semiconductori și conductori 181
14. Starea mezomorfă 184
15. Starea lichidă 184
16. Starea gazoasă 187
17. Alte stări ale materiei . . . 189
Concluzii 190

SISTEME DISPERSE 192

1. Noțiuni 192
2. Definiții 192
3. Soluții 193
4. Soluții lichide 193
5. Solubilitatea 194
6. Cauzele și mecanismul dizolvării 195
7. Ionizarea și disocierea în soluții 196
8. Exprimarea concentrației soluțiilor 197
9. Puncte de fiebere și de congelare ale soluțiilor . . . 199
10. Osmoza 200
11. Acizi și baze 201
12. Soluții solide 202
13. Compuși de incluziune . . . 203
14. Eutectice 203
Concluzii 203
Probleme și răspunsuri . . 205

CINETICA REACȚIILOR CHIMICE 207

1. Obiectul cineticii chimice . . 207
2. Caracteristicile reacțiilor chimice 207
3. Viteza reacțiilor chimice . . 208
4. Legea vitezei 209
5. Energia de activare . . . 210
6. Entropia de activare . . . 211
7. Efectul temperaturii 211
8. Mecanismul reacțiilor chimice 212

Scanned with OKEN Scanner

9. Inițierea reacțiilor chimice 213
10. Cataliza 214
11. Echilibru chimic 217
12. Factori determinanți ai echilibrului și sensului reacțiilor chimice 218
13. Constante derivate din echilibrul chimic 219
14. Echilibre în sisteme eterogene. 220
Concluzii. 221
Probleme și răspunsuri . . 222

TERMOCHIMIE 224

1. Noțiuni 224
2. Legea Lavoisier-Laplace . . 225
3. Legea lui Hess 225
4. Entropia 226
5. Sensul de desfășurare a proceselor 226
Concluzii 227
Probleme 228

REACȚII CU ȘI FĂRĂ MODIFICAREA STĂRII DE OXIDARE A ELEMENTELOR 229

1. Reacții fără modificarea stării de oxidare. 229
2. Hidroliza 229
3. Reacții cu modificarea stării de oxidare. 232
Metoda balanței electronice 232
Metoda ionică. 232
Concluzii 235
Probleme 235

ACIZI, BAZE ȘI SĂRURI 236

1. Generalități. 226
2. Teoria clasică a disociației electrolitice. 237
3. Teoria protolitică 238
4. Teoria electronică 240
5. Gradul de disociere. 241
6. Reacția de neutralizare . . . 241
7. Clasificări ale acizilor, bazelor și sărurilor 242
8. pH-ul 244
9. Hidroliza sărurilor. 246
10. Soluții tampon 248
Concluzii. 250

ELECTROCHIMIE. 252

1. Noțiuni. 252
2. Disociația electrolitică . . . 252
3. Legea diluării. 254
4. Teoria lui Debye-Hückel. . 254
5. Electrolizoare. 255
6. Mecanismul electrolizei. . . 255
7. Legile lui Faraday 256
8. Utilizările electrolizei . . . 257
9. Forța electromotoare. Potențiale de oxido-reducere. . . 257
10. Potențiale de descompunere 260
11. Surse chimice de electricitate 261
12. Cîteva cazuri de electroliză 262
13. Coroziunea și pasivizarea. . 265
Concluzii. 266

SUBSTANȚE. TIPURI, RĂSPÎNDIRE ȘI OBȚINERE 268

1. Substanțe simple 268
2. Proprietățile chimice ale substtanțelor simple. 270
3. Interacțiuni cu agenți chimici 271
4. Prepararea substanțelor simple 273
5. Combinații chimice. 275
6. Proprietățile chimice ale compușilor. 276
7. Compuși intermetalici. . . . 278
8. Distribuția elementelor în natură 280
Concluzii 282

ELEMENTE ȘI COMBINAȚII. 283
HIDROGENUL ȘI OXIGENUL 283

1. Stare naturală 283
2. Proprietăți fizice 283

Scanned with OKEN Scanner

3. Proprietăţi chimice 284
4. Metode de obţinere 287
5. Utilizări 289
6. Biochimia H_2 şi O_2 290
7. Ozonul 290
8. Combinaţiile hidrogenului . 291
9. Combinaţiile oxigenului . . 294
10. Apa 295
11. Hidroxizii 297
12. Apa oxigenată 301

HALOGENII 303

1. Caracteristicile elementelor din grupa VIIa 303
2. Stare naturală 305
3. Metode de obţinere a halogenilor moleculari 305
4. Proprietăţi fizice 306
5. Proprietăţi chimice 307
6. Acţiune biochimică 309
7. Utilizările halogenilor . . . 309
8. Combinaţii interhalogenice . 309
9. Hidrurile halogenilor 309
10. Halogenuri 311
11. Derivaţi oxigenaţi 311
12. Pseudo-halogeni 314

ELEMENTELE GRUPEI VIa 315

1. Caracterizare generală . . . 315
2. Stare naturală 316
3. Metode de obţinere 316
4. Alotropie, polimorfism şi proprietăţi fizice 317
5. Proprietăţi chimice 318
6. Utilizări 318
7. Compuşi hidrogenaţi 318
8. Sulfuri 319
9. Halogenuri şi oxihalogenuri 219
10. Oxizii sulfului 320
11. Oxiacizi şi oxisăruri 323
12. Compuşii seleniului şi telurului 327

ELEMENTELE GRUPEI Va 328

1. Caracteristici generale . . . 328
2. Azotul şi derivaţii hidrogenaţi (stare naturală, obţinere, proprietăţi, amoniac, săruri de amoniu, utilizări, hidrazină, acid azothidric, azide, hidroxilamină, procese industriale) 329
3. Oxizii azotului 334
4. Oxiacizii 335
5. Azotaţii 339
6. Îngrăşăminte chimice cu azot 339
7. Biochimia azotului 340
8. Fosforul (stare naturală, forme alotrope, proprietăţi, utilizări, hidruri, halogenuri) 340
9. Oxizii fosforului 343
10. Oxiacizii 343
11. Alte cominaţii ale fosforului 345
12. Biochimia fosforului 345
13. Ingrăşăminte cu fosfor . . 346
14. Arsen, stibiu şi bismut (stare naturală, obţinere, proprietăţi, hidruri halogenuri, oxizi, oxiacizi) 347

ELEMENTELE GRUPEI IVa 349

1. Generalităţi 349
2. Carbonul (stare naturală, forme alotrope, cărbuni naturali şi artificiali, hidruri, halogenuri) 350
3. Oxizii şi oxiacizii carbonului (CO, CO_2, C_3O_2, H_2CO_3 gaz de generator, de apă, mixt şi de sinteză) 352
4. Carbonaţii 255
5. Combinaţiile carbonului cu sulful şi azotul 356
6. Carburile metalice 357

7. Siliciul (stare naturală, obținere, proprietăți) 358
8. Halogenuri și hidruri . . 359
9. Bioxidul de siliciu și acidul silicic 359
10. Silicații naturali. 361
11. Site moleculare și schimbători de ioni. 361
12. Tehnologia silicaților (ceramica, sticla, cimentul). . . 361
13. Alte combinații ale siliciului 363

ELEMENTELE GRUPEI IIIa 364

1. Caracteristici generale. . . . 364
2. Borul (stare naturală, obținere, proprietăți) 365
3. Hidrurile borului. 365
4. Halogenuri. 366
5. Compuși cu oxigenul. . . . 366
6. Utilizări. 367

CARACTERIZARE GENERALĂ A METALELOR 368

1. Dispunerea metalelor în sistemul periodic. 368
2. Proprietățile și structura metalelor. 368
3. Proprietăți fizice. 369
4. Proprietăți mecanice 369
5. Proprietăți chimice. 370
6. Aliaje. 371
7. Coroziunea. 371
8. Metode generale de obținere a metalelor 372

METALELE GRUPEI Ia 373

1. Caracteristici generale . . . 373
2. Stare naturală 374
3. Obținere 374
4. Proprietăți fizice 374
5. Proprietăți chimice 374
6. Proprietăți fiziologice . . . 375
7. Oxizi, peroxizi, superoxizi și ozonide 375
8. Hidroxizi alcalini 376
9. Săruri 376
10. Utilizări 377

METALELE GRUPEI IIa 378

1. Caracteristici generale . . . 378
2. Stare naturală 379
3. Obținere 379
4. Proprietăți fizice 379
5. Proprietăți chimice 380
6. Oxizi și peroxizi 380
7. Hidroxizi. 381
8. Halogenuri 382
9. Săruri cu oxiacizii 382
10. Identificare. 382
11. Proprietăți fiziologice . . . 383
12. Utilizări 383

METALELE GRUPEI IIIa 384

1. Generalități 384
2. Aluminiu 384
3. Obținere. 385
4. Proprietăți. 386
5. Hidruri și halogenuri . . . 386
6. Compuși oxigenați 387
7. Utilizări. 287

METALELE GRUPEI IVa 388

1. Caracteristici generale. . . . 388
2. Germaniul. 388
3. Staniul 388
4. Plumbul. 390

METALELE TRANZIȚIONALE 392

1. Generalități 392
2. Configurația electronică. . . 392
3. Caracteristici chimice. . . . 393

FERUL 396

1. Caracteristici generale. . . . 396
2. Stare naturală. 396
3. Obținerea ferului. 396

Scanned with OKEN Scanner

4. Metalurgia ferului (Siderurgia) 397
5. Proprietăţile fizice ale ferului şi aliajelor sale 400
6. Proprietăţi chimice 402
7. Compuşii ferului 402
8. Utilizări 404

METALELE GRUPEI IIb 405

1. Caracterizare generală 405
2. Stare naturală 405
3. Metode de obţinere 405
4. Proprietăţi fizice 406
5. Proprietăţi chimice 407
6. Combinaţiile cuprului 407
7. Combinaţiile argintului . . . 408
8. Combinaţiile aurului 409
9. Utilizări 410

METALELE GRUPEI IIb 411

1. Caracterizare generală 411
2. Stare naturală 411
3. Metode de obţinere 412
4. Proprietăţi fizice 412
5. Proprietăţi chimice 412
6. Combinaţiile zincului 414
7. Compuşii cadmiului 414
8. Combinaţiile mercurului . . . 414
9. Utilizări 415

Indicator de cuprins 417

Elemente chimice 424

Scanned with OKEN Scanner

Z = număr atomic; A = masă atomică; X = electronegativitate

Z	Simbol	Denumire	A	X
1	H	Hidrogen	1,008	2,1
2	He	Heliu	4,002	—
3	Li	Litiu	6,939	1,0
4	Be	Beriliu	9,012	1,5
5	B	Bor	10,811	2,0
6	C	Carbon	12,011	2,5
7	N	Azot	14,006	3,0
8	O	Oxigen	15,999	3,5
9	F	Fluor	18,998	4,0
10	Ne	Neon	20,183	—
11	Na	Sodiu	22,989	0,9
12	Mg	Magneziu	24,312	1,2
13	Al	Aluminiu	26,931	1,5
14	Si	Siliciu	28,086	1,8
15	P	Fosfor	30,974	2,1
16	S	Sulf	32,064	2,5
17	Cl	Clor	35,453	3,0
18	Ar	Argon	39,948	—
19	K	Potasiu	39,102	0,8
20	Ca	Calciu	40,08	1,0
21	Sc	Scandiu	44,956	1,3
22	Ti	Titan	47,90	1,5
23	V	Vanadiu	50,942	1,6
24	Cr	Crom	51,996	1,6
25	Mn	Mangan	0,398	1,3
26	Fe	Fer	55,847	1,8
27	Co	Cobalt	58,933	1,8
28	Ni	Nichel	58,71	1,8
29	Cu	Cupru	63,54	1,9
30	Zn	Zinc	65,37	1,6
31	Ga	Galiu	69,72	1,6
32	Ge	Germaniu	72,59	1,8
33	As	Arsen	74,921	2,0
34	Se	Seleniu	78,96	2,4
35	Br	Brom	79,905	2,8
36	Kr	Kripton	83,80	—
37	Rb	Rubidiu	85,47	0,8
38	Sr	Stronțiu	87,62	1,0
39	Y	Ytriu	88,905	1,3
40	Zr	Zirconiu	91,22	1,4

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Z	Simbol	Denumire	A	X
41	Nb	Niobiu	92,906	1,6
42	Mo	Molibden	95,94	1,8
43	Tc	Tehneţiu	99	1,9
44	Ru	Ruteniu	101,07	2,2
45	Rh	Rhodiu	102,905	2,2
46	Pd	Paladiu	106,4	2,2
47	Ag	Argint	107,870	1,9
48	Cd	Cadmiu	112,40	1,7
49	In	Indiu	114,80	1,7
50	Sn	Staniu	118,69	1,8
51	Sb	Stibiu	121,75	1,9
52	Te	Telur	127,60	2,1
53	I	Iod	126,904	2,5
54	Xe	Xenon	131,30	—
55	Cs	Cesiu	132,905	0,7
56	Ba	Bariu	137,34	0,9
57	La	Lantan	138,91	1,1
58	Ce	Ceriu	140,12	1,1
59	Pr	Praseodim	140,907	1,1
60	Nd	Neodim	144,24	1,1
61	Pm	Prometiu	145	—
62	Sm	Samariu	150,35	1,2
63	Eu	Europiu	151,96	—
64	Gd	Gadoliniu	157,25	1,1
65	Tb	Terbiu	158,9	1,2
66	Dy	Dysprosiu	162,50	1,2
67	Ho	Holmiu	164,930	1,2
68	Er	Erbiu	167,3	1,2
69	Tm	Tuliu	163,934	1,2
70	Yb	Yterbiu	173,04	1,1
71	Lu	Luteţiu	174,97	1,2
72	Hf	Hafniu	178,49	1,3
73	Ta	Tantal	180,948	1,5
74	W	Wolfram	185,85	1,7
75	Re	Reniu	186,2	1,9
76	Os	Osmiu	190,2	2,2
77	Ir	Iridiu	192,2	2,2
78	Pt	Platină	195,02	2,2
79	Au	Aur	196,967	2,4
80	Hg	Mercur	200,59	1,9
81	Tl	Taliu	204,37	1,8
82	Pb	Plumb	207,19	1,8
83	Bi	Bismut	208,980	1,9
84	Po	Poloniu	209	2,0
85	At	Astatin	210	2,2
86	Rn	Radon	222	—
87	Fr	Franciu	223	0,7
88	Ra	Radiu	226	0,9
89	Ac	Actiniu	227	1,1

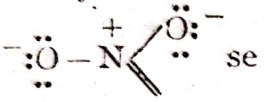
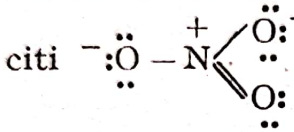
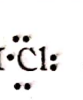
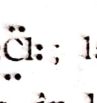
Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Z	Simbol	Denumire	A	X
90	Th	Thoriu	232,038	1,3
91	Pa	Protactiniu	230,038	1,5
92	U	Uraniu	238,03	1,7
93	Np	Neptuniu	237	1,3
94	Pu	Plutoniu	244	1,3
95	Am	Americiu	243	1,3
96	Cm	Curium	247	—
97	Bk	Berkeliu	247	—
98	Cf	Californiu	251	—
99	Es	Einsteiniu	254	—
100	Fm	Fermiu	253	—
101	Md	Mendeleeviu	254	—
102	No	Nobeliu	255	—
103	Lw	Lawrenţiu	257	—
104	Ku	Kurchatoviu	—	—
105	Hn	Haniu	—	—

Scanned with OKEN Scanner

La lectura acestei cărți se va ține cont de următoarele:

la p. 33 r. 8 sus, în loc de *învelișuri electrice* se va citi *învelișuri electronice*; la p. 101 r. 13 sus, în loc de *posibilitatea* se va citi *probabilitatea*; la p. 121 r. 1 jos, în loc de $5f^{7}6d^{0}7s^{2}$ se va citi $5f^{7}6d^{1}7s^{2}$; la p. 161 r. 7 sus în loc de  se va citi  la p. 162 r. 5 jos, în loc de  se va citi  ; la p. 226 r. 15 sus, în loc de 2CO(g) se va citi CO(g); la p. 251 r. 5 jos, în loc de −3,699 se va citi $\overline{3},699$; la p. 288 r 4. sus, în loc de $2H_2$ se va citi $4H_2$; la p. 294 r. 17 și 18 sus în loc de $2Al(H_2O)_6Cl_3$ și $2Na_3Al(OH)_6$ se va citi $2[Al(H_2O)_6]Cl_3$ și $2Na_3[Al(OH)_6]$; la p. 300 r. 7 jos, în loc de *starea neutră* se va citi *sarea neutră*; la p. 305 r. 3 sus, în loc de Na_3AlF_6 se va citi $Na_3[AlF_6]$; la p. 306 r. 15 sus, în loc de *disocierea termică a halogenilor* se va citi *disocierea termică a halogenurilor*; la p. 310 r. 6 sus, în loc de HI se va citi 2HI; la p. 311 r. 6 sus, în loc de *grupelor IVa și VIa* se va citi *grupelor IVa — VIa*; la p. 311 r. 15 sus în loc de *atomi de hidrogen* se va citi *atomi de halogen*; la p. 339 r. 9 jos, în loc de *atomi oxidanți* se va citi *atomi oxidați*; la p. 343 r. 2 jos, în loc de $O \leftarrow P(OH_2)H$ se va citi $O \leftarrow P(OH)H_2$; la p. 344 r. 7 jos, în loc de (Ca^{2+}), se va citi $(Ca^{2+})_5$; la p. 346 r. 9 jos, în loc de *substanțe solubilizate* se va citi *substanțe solubilizante*; la p. 390 r. 5 sus, în loc de $2SO_2$ se va citi $3SO_2$; la p. 407 r. 11 sus, în loc de $CuCl_2$ se va citi $[CuCl_2]^-$; la p. 424 r. 16 sus, în loc de 26,931 se va citi 26,981; r. 16 jos, în loc de 50,398 se va citi 54,938; la p. 425 r. 21 jos, în loc de 163,934 se va citi 168,934; r. 16 jos, în loc de 185,85 se va citi 183,85; r. 12 jos, în loc de 195,02 se va citi 195,09.

Scanned with OKEN Scanner

Redactor: MONICA CREMENE
Tehnoredactor: L. HLAVATHY

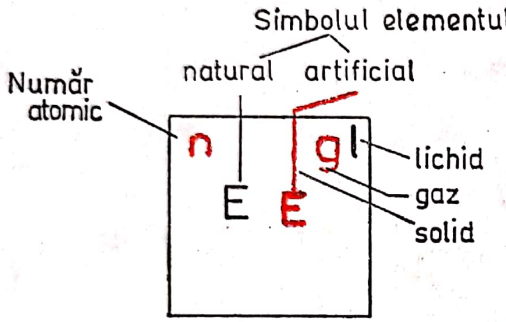
Apărut: 1975. Bun de tipar: 18.XI.1975.
Comanda nr.: 1361. Coli de tipar: 26,75.
Hîrtia: scris 1 A 70 g/m². Format: 16/61×86.
Tiraj: 26.700+90 exemplare.
C. Z. pentru biblioteci: 546 (075.3).

Tiparul executat sub comanda nr. 488/1975
la Întreprinderea Poligrafică Cluj, Municipiul Cluj-Napoca,
str. Brassai nr. 5—7.
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR



Perioade	Grupe																		
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	(VIII B)	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	(H)														1 g H	2 g He
2	3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 g N	8 g O	9 g F	0 g Ne
3	11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 g Cl	18 g Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 l Br	36 g Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 g Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 l Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 g Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Em	101 Md	102 No	103 Lw	104 Ku	105 Hn												
	s^1	s^2	d^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^7d^1	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}	$f^{14}d^1$	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
	s		d	f														d								p					